



**Nuno Miguel Duque
da Silva Santos**

Caracterização óptica de fios quânticos de InAs/InP



**Universidade de
Aveiro
2007**

Departamento de Física

**Nuno Miguel Duque
da Silva Santos**

Caracterização óptica de fios quânticos de InAs/InP

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física (2º ciclo), realizada sob a orientação científica do Dr. Nikolai Sobolev, Professor Associado e do Dr. Joaquim Leitão Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dr. Mikhail Vasilevskyi

Prof. Dr. João Lemos Pinto

Prof. Dr. Nikolai Sobolev

Prof. Dr. Joaquim Leitão

agradecimentos

Para a elaboração desta tese tive a importante ajuda de um grupo variado de pessoas a quem gostaria de agradecer. Aos Professores Doutores Nikolai Sobolev e Joaquim Leitão que me acolheram prontamente como aluno de Mestrado responsabilizando-se pela minha orientação. Com eles foi possível crescer quer cientificamente quer como pessoa.

À Doutora Luísa González do Instituto de Microelectrónica de Madrid, pela disponibilização das amostras de fios quânticos, camadas quânticas e pela imagem XTEM das amostras de fios quânticos tal como crescida.

Não posso esquecer, sem nomear, todos os meus colegas e amigos, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, que de forma directa ou indirecta, com a sua amizade e disponibilidade contribuíram para as discussões presentes na tese.

Um agradecimento especial ao Rero Rubinger e à Amélia Ankiewicz pelas discussões e explicações que me deram. Ambos se mostraram sempre disponíveis para me ajudar na interpretação dos dados experimentais, assim como na realização desta tese.

Aos meus pais o meu maior agradecimento por todo o apoio, e à Andreia um grande beijo, por toda a ajuda, dedicação e paciência dada.

palavras-chave

Defeitos de irradiação, fotoluminescência, fios quânticos, camadas quânticas.

resumo

No presente trabalho é feito um estudo por fotoluminescência de heteroestruturas contendo camadas ou fios quânticos, crescidas por MBE, considerando fontes de excitação banda-a-banda e ressonante. As heteroestruturas foram sujeitas a irradiação com diferentes fluências de prótons, 2,4 MeV, com o objectivo de estudar o efeito dos defeitos criados por este tratamento.

Foi feita a dependência da fotoluminescência com a temperatura de modo a calcular as energias de activação e relacioná-las com as restantes energias: de fotão e de localização.

Com o aumento das doses de irradiação ocorre uma diminuição da intensidade da emissão com origem em ambos os tipos de heteroestruturas quânticas consideradas. Esta diminuição é mais rápida para a temperatura ambiente comparativamente à temperatura do azoto líquido. Comparando os resultados obtidos com fios e com camadas quânticas conclui-se que existe uma maior resistência à irradiação por parte da primeira heteroestrutura.

A utilização de uma fonte de excitação ressonante mostrou a menor influência na extinção da luminescência dos defeitos existentes na matriz de InP.

A intensidade da fotoluminescência diminui com o aumento da temperatura em ambas as amostras, devido ao fornecimento de energia térmica aos portadores de carga confinados nos poços de potencial. No caso dos fios quânticos, verifica-se que para menores energias de fotão a energia de activação é maior o que é de esperar face à maior energia de localização dos portadores de carga. Com o aumento da temperatura o decaimento da intensidade da fotoluminescência com origem nos fios quânticos não é gradual. Verifica-se a existência de intervalos de temperatura onde ocorrem aumentos de intensidade que podem ser explicados pela passagem de portadores de carga entre os fios quânticos através da re-alimentação ou por efeito túnel assistido por fonões.

keywords

Irradiation defects, photoluminescence, quantum wires, quantum wells.

abstract

In the present work, photoluminescence studies were made in samples with quantum wells and quantum wires, grown by MBE, using excitation sources that produce band-to-band and resonant with the potential wells excitations. In order to study the radiation damage into the heterostructures, the samples were irradiated with high energy (2.4 MeV), in different fluences.

Measurements with band-to-band excitation were made in order to study the photoluminescence dependency with temperature to determine the activation energies and relate them with the photon and localization energies.

With an increase of the proton fluence a decrease of the photoluminescence intensity for both types of heterostructures was observed. This quenching is faster at room temperature compared with liquid nitrogen temperature. The results showed an higher radiation resistance for quantum wires when compared to quantum wells.

Same measurements were repeated using an infrared excitation, with a lower energy compared with InP energy gap. The results reveal that PL stability vs. irradiation fluence is negatively influenced by the capture of photoexcited carriers by radiation defects in the InP barrier.

With resonant excitation, the results showed a minor influence of the defects in the InP matrix in the extinction of the photoluminescence. With the increase of the temperature, the intensity of the photoluminescence decreases due to the thermal excitation of the charge carriers. For quantum wires we observed higher activation energies for the components at lower energies as is expected due to the larger confining energies of the charge carriers inside the potential wells. With the increase of the temperature, the lowering of the photoluminescence intensity related to quantum wires happens in a non continuous way. In some temperatures interval's a growth of the intensity is observed due to the deliverance of charge carriers by some quantum wires to other ones or by phonons assisted tunnel effect.

Índice

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. MATERIAIS DE INAS/INP	5
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
3.1. SISTEMAS IDEAIS DE BAIXA DIMENSÃO	7
3.2. BANDAS DE ENERGIA NUM SEMICONDUCTOR	7
3.2.1. <i>Gás ideal de electrões a duas dimensões</i>	9
3.2.2. <i>Gás ideal de electrões a uma dimensão</i>	10
3.3. GÁS REAL DE ELECTRÕES E POÇOS DE POTENCIAL.....	11
3.3.1. <i>Camada quântica</i>	11
3.3.2. <i>Fios quânticos</i>	15
3.3.3. <i>Gotas quânticas</i>	16
3.3.4. <i>Influência das dimensões de fios quânticos na energia de transição</i>	17
3.4. FUNDAMENTOS DA FOTOLUMINESCÊNCIA	18
3.4.1. <i>Processos de recombinação radiativa</i>	18
3.4.2. <i>Dependência da fotoluminescência com a temperatura</i>	24
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
5. DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	34
5.1. ESTRUTURA DAS AMOSTRAS	34
5.2. CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS PELA TÉCNICA DE MBE.....	35
5.3. IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
5.4. MÉTODO EXPERIMENTAL	38
6. RESULTADOS E TRATAMENTO DE DADOS	42
6.1. ESTUDO DOS DEFEITOS DE IRRADIAÇÃO	42
6.1.1. <i>Camadas Quânticas</i>	42
6.1.2. <i>Fios quânticos</i>	49
7. CONCLUSÕES.....	62
8. BIBLIOGRAFIA	64

1. Introdução

Nas últimas décadas tem-se observado um interesse crescente por parte da comunidade científica sobre o estudo das propriedades e aplicações de estruturas com dimensão até à ordem de nanómetros.

Quando os processos electrónicos ocorrem em estruturas com a dimensão de centímetros, ou mesmo de micrómetros, é possível descrever os fenómenos de uma forma contínua. Contudo, quando as dimensões físicas se tornam suficientemente pequenas, o sistema apresentará níveis de energia discretos, sendo necessário recorrer ao uso da mecânica quântica para fazer a sua descrição [1]. Exemplos destes dois comportamentos distintos são os níveis de energia: contínuos para os electrões que constituem correntes eléctricas e descontínuos para electrões ligados a átomos isolados.

A primeira heteroestrutura de pequenas dimensões, designada por camada quântica, foi desenvolvida no início dos anos 60 [2]. Esta é uma estrutura que restringe o movimento dos portadores de carga, p.d.c., segundo uma dada direcção, permitindo que nas restantes duas direcções perpendiculares à anterior o movimento seja livre. Uma camada quântica é normalmente constituída por um único material, que é diferente do material que constitui as barreiras e, devido a estas características, esta estrutura apresenta uma grande vantagem: as suas propriedades ópticas podem ser alteradas através da modelação das propriedades da heteroestrutura (espessura da camada quântica, da mistura nas interfaces...) [3].

Nos anos 80 foram desenvolvidas novas heteroestruturas: fios e gotas quânticas, cujas características permitiram que novos estudos fossem realizados [3]. Contudo, a ausência de técnicas mais sofisticadas de crescimento retardou a aplicação destas estruturas em dispositivos.

As heteroestruturas quânticas apresentam um interesse cada vez maior, devido ao seu elevado potencial na aplicação em dispositivos optoelectrónicos. A vantagem destas em relação aos materiais simples é o

facto de ser possível alterar as suas propriedades, nomeadamente a banda de energias proibidas entre as bandas de condução e de valência, o que se reflecte na zona espectral de emissão – engenharia de gap. O estudo e o desenvolvimento efectuado nos últimos anos sobre o crescimento de estruturas quânticas com diferentes materiais, através de novas técnicas e da formulação de novas teorias, resultou na atribuição em 2000 de parte do Prémio Nobel da Física a Zhores Alferov e Herbert Kroemer pelo desenvolvimento de heteroestruturas de semicondutores usados na optoelectrónica de alta velocidade [3].

Tanto quanto é do conhecimento do autor, não foram realizados estudos de resistência à irradiação para este tipo de heteroestruturas em sistemas de InP/InAs. Estes materiais quânticos possuem duas propriedades indispensáveis para aplicação na indústria optoelectrónica, que são a sua emissão à temperatura ambiente e o facto de esta ocorrer para comprimentos de onda de 1,3 e 1,55 μm . Face às potenciais aplicações destes fios quânticos, torna-se importante simular as condições de funcionamento destas heteroestruturas em ambientes agressivos. Hoje em dia é economicamente mais viável substituir satélites inteiros no espaço, quando se avariaram pequenos componentes optoelectrónicos, de fácil fabrico e pouco dispendiosos, em vez de se efectuar a manutenção destes. A viagem de uma equipa de pessoas para reparar as peças danificadas seria demasiado dispendiosa (e mesmo perigosa em termos de acidentes, envolvendo vidas humanas) comparativamente ao custo de construção e lançamento de outro satélite. Fora da atmosfera terrestre os dispositivos são expostos a doses elevadas de irradiações de partículas com alta energia, o que provoca um enorme desgaste. Se for possível a produção de componentes com uma maior resistência à irradiação, os lançamentos de satélites poderão ser menos frequentes, o que implica menores gastos e maior eficiência dos aparelhos já lançados. Neste sentido, o estudo que se apresenta neste trabalho tem como finalidade a comparação da resistência à irradiação de duas amostras quânticas, uma contendo fios quânticos e outra camadas quânticas, com o objectivo de

proporcionar novas e melhores heteroestruturas para aplicação em dispositivos. Foram igualmente efectuados estudos complementares nas amostras referidas, nomeadamente a dependência da intensidade da fotoluminescência com a temperatura, que indicam que este sistema é bom emissor de luz.

As amostras de fios e camadas quânticas foram crescidas no Instituto de Microelectrónica de Madrid e a sua irradiação efectuada na Universidade Friedrich Schüller. Estas foram crescidas pela técnica de MBE e posteriormente irradiadas com protões. Para se obterem camadas quânticas foram depositadas 3,5 monocamadas de arseneto de índio em fosforeto de índio enquanto que, para os fios quânticos, a espessura depositada foi de 1,7 monocamadas. No final, ambas as amostras foram revestidas com InP.

Os resultados obtidos revelam que a intensidade de luminescência é reduzida devido à irradiação. No entanto, os fios quânticos têm uma maior resistência à irradiação com protões comparativamente às camadas quânticas. A diminuição da intensidade de luminescência também ocorre com o aumento da temperatura, apesar de em certos intervalos de temperatura existirem aumentos de intensidade. Este comportamento pode ser explicado pela possibilidade de ocorrer re-alimentação entre fios quânticos ou ainda pela passagem de portadores de carga por efeito túnel assistida por fonões entre eles. Relativamente ao comportamento exibido pelas camadas quânticas, observou-se um decréscimo gradual da intensidade de luminescência com o aumento da temperatura. Foi ainda verificada a relação entre a energia de activação e a do fotão – em que com o aumento da primeira energia ocorre o decréscimo da segunda – e estudou-se a influência da variação das dimensões dos fios quânticos na geometria dos espectros de emissão.

2. Materiais de InAs/InP

O fosforeto de índio, InP, é um semiconductor constituído por elementos dos grupos III e V da tabela periódica. Este material apresenta uma banda de energias proibidas directa, isto é, o mínimo da banda de condução ocorre para o mesmo valor de K que o máximo da banda de valência. Este valor está dependente da temperatura do material e pode ser calculado através da expressão $E_g = 1,421 - 4,9 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 327)$ eV [4]. Os valores da banda de energias proibidas para 4,3 K e 300 K são de 1,421 e 1,351 eV, respectivamente. A sua estrutura cristalina é do tipo blenda de zinco (Fig. 2. 2), com um valor de constante de rede igual a 5,8687 Å [4].

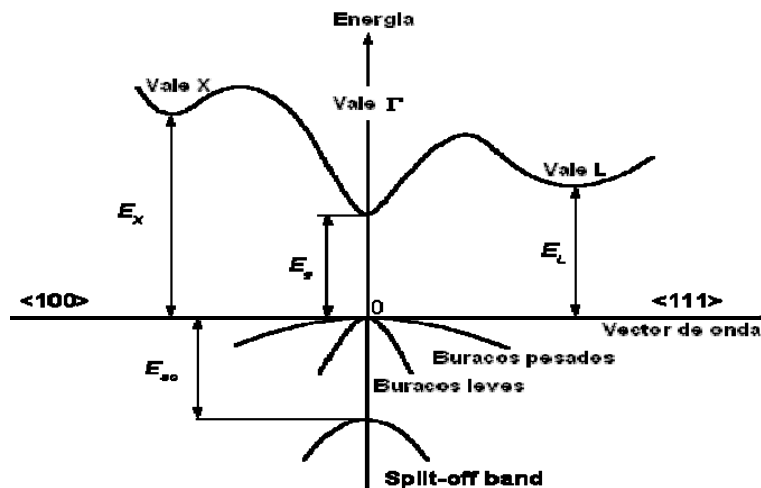


Fig. 2. 1 – Estrutura de bandas do InP, em que se observa as bandas de energia em função da direcção do espaço dos K [4].

Tal como se verifica para o InP, também para o InAs os elementos químicos constituintes pertencem aos grupos III e V, e o semiconductor apresenta uma estrutura de bandas directa. A dependência na temperatura da banda de energias proibidas para o InAs é dada por $E_g = 0,415 - 2,76 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 83)$ (eV) [5]. Os valores que esta banda toma para 4,3 K e para a temperatura ambiente são de 0,415 e 0,350 eV, respectivamente. O empacotamento cristalino do InAs ocorre segundo a estrutura da blenda de zinco e a constante de rede é 6,0583 Å [4].

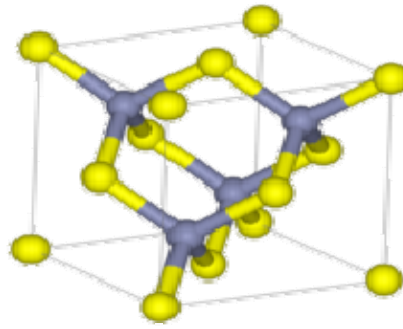


Fig. 2. 2 – Estrutura cristalina do InP e do InAs, blenda de zinco [4].

Face aos valores indicados anteriormente, quando se efectua a deposição de um material em cima do outro, existe uma discrepância das constantes de rede de aproximadamente 3.2 %. Esta diferença provoca a deformação de ambos, sendo que o InP sofre uma distensão enquanto que o InAs sofre uma compressão. A passagem de um material para o outro é acompanhada por um deslocamento das energias dos extremos das bandas de condução e de valência. Desta forma, após o crescimento da heteroestrutura, formam-se em consequência poços de potenciais em ambas as bandas, nos quais os p.d.c. podem ser capturados, o que conduz à sua localização em regiões particulares da estrutura crescida. No caso do sistema InAs/InP, o alinhamento das bandas de energia é do tipo I, o que se traduz por uma localização tanto de electrões como de buracos no InAs (ver secção 3.3.1). O confinamento de ambos os portadores na mesma região espacial tem vantagens claras do ponto de vista de eficiência da recombinação radiativa na heteroestrutura (secção 3.3.4).

3. Fundamentos Teóricos

3.1. Sistemas ideais de baixa dimensão

Os efeitos quânticos aparecem em sistemas que confinam o movimento dos electrões em regiões de dimensão comparável ao comprimento de onda de de Broglie. Assim, quando este confinamento é feito numa só dimensão, de forma a que os electrões se possam mover nas duas dimensões restantes, é criado um gás de electrões a duas dimensões. De forma semelhante, quando o confinamento é feito a duas dimensões, é criado um gás de electrões a uma dimensão e, caso o confinamento seja efectuado a três dimensões, obtém-se um gás de electrões a zero dimensões [1].

3.2. Bandas de energia num semiconductor

Um electrão que se movimenta por todo o espaço sem restrições é descrito pela equação de Schrödinger independente do tempo [6]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) = E\Psi \quad (3.1)$$

onde m representa a massa do electrão livre. A solução desta equação vem dada por:

$$\Psi_K(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (3.2)$$

a qual corresponde a uma onda plana, cuja normal é definida pelo vector \vec{K} , em que $\vec{K} = \frac{2\pi}{L}n_x\hat{i} + \frac{2\pi}{L}n_y\hat{j} + \frac{2\pi}{L}n_z\hat{k}$, onde n_x, n_y, n_z , representam números quânticos, inteiros, que caracterizam o movimento do electrão, e L é o comprimento da aresta do cubo, considerando que o cristal tem uma forma cúbica. A substituição desta solução na equação (3.1) conduz às seguintes soluções para a energia:

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (3.3)$$

Contrariamente à situação anterior, na qual o electrão é livre, quando este está inserido num material cristalino, os níveis de energia possíveis distribuem-se em bandas de energia devido ao facto de o potencial que o electrão sente ser periódico. No espaço recíproco, cada estado ocupa um volume $(2\pi/L)^3$ em que L^3 representa o volume do nosso cristal. O preenchimento dos estados por electrões é feito de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, sendo ocupados em primeiro lugar os estados de menor energia. O volume obtido no espaço recíproco para o conjunto de estados ocupados pode ser aproximado a uma esfera, cuja superfície é designada por superfície de Fermi. O número de estados ocupados dentro desta esfera pode ser calculado a partir do volume da esfera e do volume ocupado por cada estado no espaço recíproco:

$$N = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi K^3}{\left(2\pi/L\right)^3} = \frac{8\pi K^3 L^3}{24\pi^3} = \frac{K^3 L^3}{3\pi^2} \quad (3.4)$$

O factor 2 inserido na primeira igualdade surge devido à possibilidade de termos em cada estado 2 electrões com *spins* opostos.

Uma vez que muitos dos fenómenos mais interessantes em semicondutores resultam dos electrões que se situam junto da superfície de Fermi, torna-se útil calcular a densidade de estados, isto é, o número de estados por unidade de energia e de volume:

$$\rho(E) = \frac{1}{L^3} \frac{dN}{dE} = \frac{1}{L^3} \frac{dN}{dK} \frac{dK}{dE} \quad (3.5)$$

A partir das equações (3.3) e (3.4) obtemos:

$$\frac{dN}{dK} = \frac{L^3 K^2}{\pi^2} = \frac{L^3}{\pi^2} \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \text{e} \quad \frac{dK}{dE} = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}} \quad (3.6)$$

de onde se obtém para a densidade de estados:

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi^2} \frac{2mE}{\hbar^2} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mE}} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (3.7)$$

3.2.1. Gás ideal de electrões a duas dimensões

O que distingue um gás ideal de electrões a duas dimensões de um gás ideal a três dimensões é a restrição completa do movimento dos electrões segundo uma dada direcção. Nas restantes duas direcções o electrão pode movimentar-se livremente. A energia correspondente a um electrão neste gás a 2 dimensões é então dada por [1]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad (3.8)$$

em que o movimento de electrões está completamente confinado na direcção z [6]. O preenchimento dos estados disponíveis pelos electrões do gás faz-se de forma análoga à discutida anteriormente para o gás a três dimensões, isto é, são preenchidos em primeiro lugar os estados de menor energia. Assim, no espaço recíproco o conjunto de estados ocupados corresponde a um círculo. O número de estados dentro deste círculo, considerando a dupla degenerescência de *spin*, é dado por:

$$N = 2 \frac{\pi K^2}{\left(2\pi/L\right)^2} = \frac{L^2 K^2}{2\pi} \quad (3.9)$$

O número de estados por unidade de energia e por unidade de área pode ser calculado de forma análoga à anterior, obtendo-se:

$$\rho(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \quad (3.10)$$

3.2.2. Gás ideal de electrões a uma dimensão

A uma dimensão o electrão só se pode mover numa direcção, por exemplo x , estando confinado nas duas direcções restantes (em y e z). A energia é dada assim através da equação [6]:

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \quad (3.11)$$

Da mesma forma que nas secções anteriores, pode-se obter a densidade de estados de energia, escrita sob a forma:

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (3.12)$$

O confinamento anterior dos p.d.c. foi descrito em termos ideais. A representação das densidades de estados para cada um dos três casos analisados é apresentada na Fig. 3. 1. No entanto, para uma qualquer heteroestrutura real, o confinamento segundo uma ou mais direcções nunca é total, uma vez que existem sempre dimensões segundo essa ou essas direcções (Fig. 3. 2). Estas dimensões implicam a quantificação de energia dos p.d.c., segundo cada direcção de confinamento.

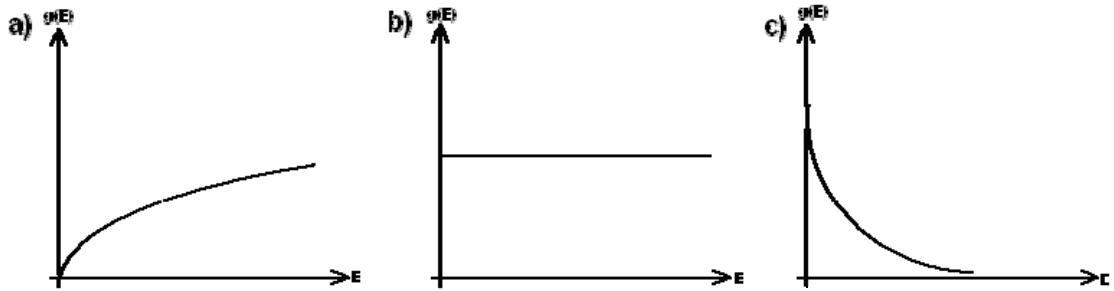


Fig. 3. 1- Densidade de estados para um gás de electrões ideal a) três dimensões, $g(E)$ é proporcional à raiz quadrada da energia b) duas dimensões, $g(E)$ é constante c) uma dimensão, $g(E)$ é proporcional ao inverso da raiz quadrada da energia.

No entanto, para uma qualquer heteroestrutura real, o confinamento segundo uma ou mais direcções nunca é total, uma vez que existem sempre dimensões segundo essa ou essas direcções. Estas dimensões implicam a quantificação de energia dos p.d.c., segundo cada direcção de confinamento.

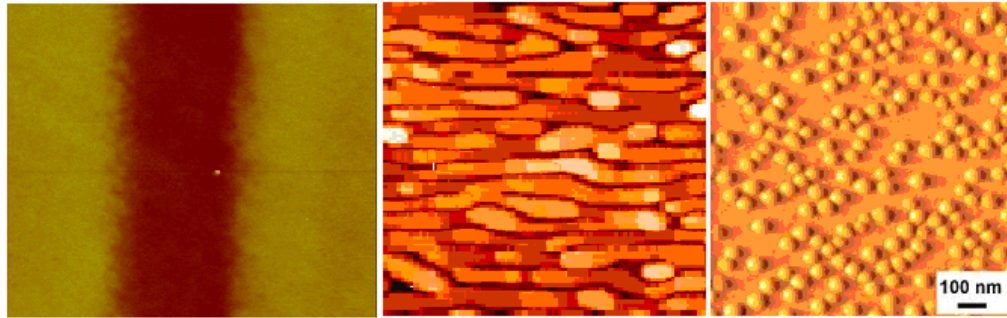


Fig. 3. 2- Exemplo de camadas quânticas, fios quânticos e gotas quânticas de InAs [7][8][9].

3.3. Gás real de electrões e poços de potencial

3.3.1. Camada quântica

Uma camada quântica é formada pela alternância do tipo *ABA* de materiais diferentes *A* e *B* ($E_g(A) > E_g(B)$). Desta heteroestrutura resulta a formação de poços de potencial para as energias das extremidades das bandas de valência e de condução, onde se vão localizar buracos e electrões respectivamente. O alinhamento destes poços pode ser de três tipos: tipo I, quando os dois poços surgem no mesmo material (por exemplo, sistema de InAs/InP); tipo II, quando num material surgem poços de potencial para electrões e noutro material surgem os poços para buracos (por exemplo, Ge em Si); tipo III onde existem dois materiais, em que um tem o mínimo da banda de condução mais baixo que o máximo da banda de valência do outro, o que implica a passagem de electrões do topo da banda de valência do segundo material para o mínimo da banda de condução do primeiro, na interface dos dois materiais forma-se consequentemente um campo eléctrico (ex. InAs/GaSb). Na Fig. 3. 3 ilustra-se a estrutura de bandas de energia para o tipo I, estrutura esta que caracteriza os poços de potencial das heteroestruturas estudadas neste trabalho.

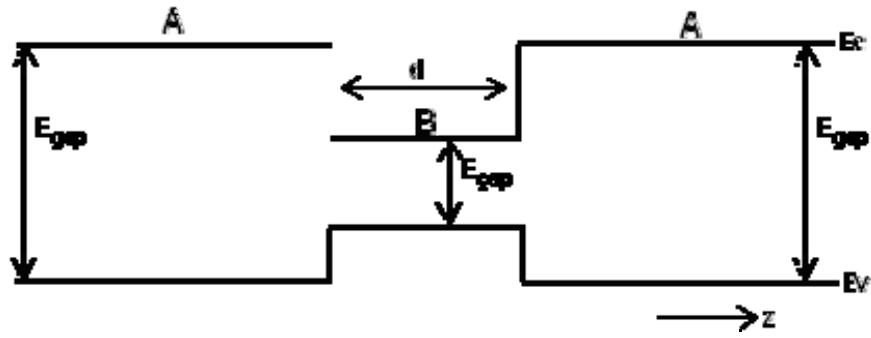


Fig. 3.3 - Exemplos da estrutura de bandas de energia de uma camada quântica de largura d , no caso do alinhamento de bandas do tipo I. Nesta estrutura existem dois tipos de materiais distintos: A e B.

O electrão confinado devido ao potencial da banda de condução pode ser tratado através da aproximação da massa efectiva. O teorema de Bloch dá-nos a função de onda, $\phi_k(r)$, através de [1]:

$$\phi_k(r) = \phi(r)u_k(r) \quad (3.13)$$

em que $u_k(r)$ é a função de Bloch e descreve a parte cristalina da função de onda que varia rapidamente com o período da rede, enquanto $\phi(r)$, designada de função envelope, descreve a parte da função de onda que varia lentamente na escala atómica. A função envelope obedece a uma equação do tipo de Schrödinger, a qual para os semicondutores mais simples, e perto de $K=0$, toma a forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(r) \right] \phi(r) = E\phi(r) \quad (3.14)$$

em que E é a energia medida na banda de condução, e V representa o potencial. O efeito do potencial cristalino provoca a alteração da massa do electrão, m , para uma massa efectiva, m^* .

O poço de potencial produzido em camadas quânticas pode ser aproximado a um poço infinito em que, dentro do poço, existe um potencial nulo e fora deste existe um potencial infinito:

$$\begin{aligned} V(z) &= 0, & 0 \leq z \leq d \\ V(z) &= \infty, & z < 0, \quad z > d \end{aligned} \quad (3.15)$$

Uma vez que o movimento só tem restrições numa direcção, sendo livre nas restantes duas direcções, a equação de Schrödinger pode ser separada em coordenadas rectangulares de forma a que a dependência

nas coordenadas do plano (x, y) da função de onda surja separada da coordenada z :

$$\phi(r) = e^{ik_x x} e^{ik_y y} \phi(z), \quad (3.16)$$

em que as soluções para o movimento nas direcções x e y são na forma de ondas planas, e $\phi(z)$ obedece à equação de Schrödinger a uma dimensão para uma partícula num poço de paredes infinitas, ou seja:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(z) \right] \phi(z) = E \phi(z) \quad (3.17)$$

As soluções da equação anterior têm de ser combinações de senos e cossenos, para satisfazer as condições fronteira impostas pelo poço de potencial. Assim, como para $z = 0$, $\phi(z) = 0$, a solução tem que ser do tipo $\sin(kz)$ e, visto que para $z = d$, $\phi(z) = 0$, tem que se escolher k de modo a que $k = n\pi/d$, para qualquer valor inteiro de n . Estas restrições implicam a quantificação da energia, e os valores de energia permitidos para o movimento na direcção z são dados por:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* d^2}, \text{ com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.18)$$

A energia total do electrão vai corresponder à soma da sua energia quantificada com a sua energia cinética segundo as direcções para as quais o movimento é livre:

$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) \quad (3.19)$$

A diferença entre as expressões de energia (3.8) e (3.19) é devida ao facto de a estrutura quântica ter uma dimensão finita segundo a direcção de confinamento, o que se traduz pela possibilidade de movimento do electrão nesta direcção com o consequente termo para a energia, E_n . Em segundo lugar verifica-se que a função de onda do electrão tem um espalhamento finito na direcção z . As soluções da equação (3.19) são apresentadas na Fig. 3. 4.

Para energias situadas na gama $E_0 < E < 4E_0$, a densidade de estados (número de estados por unidade de energia e por unidade de área) é ρ_0 (equação (3.10)) obtida anteriormente para um gás de electrões a duas dimensões).

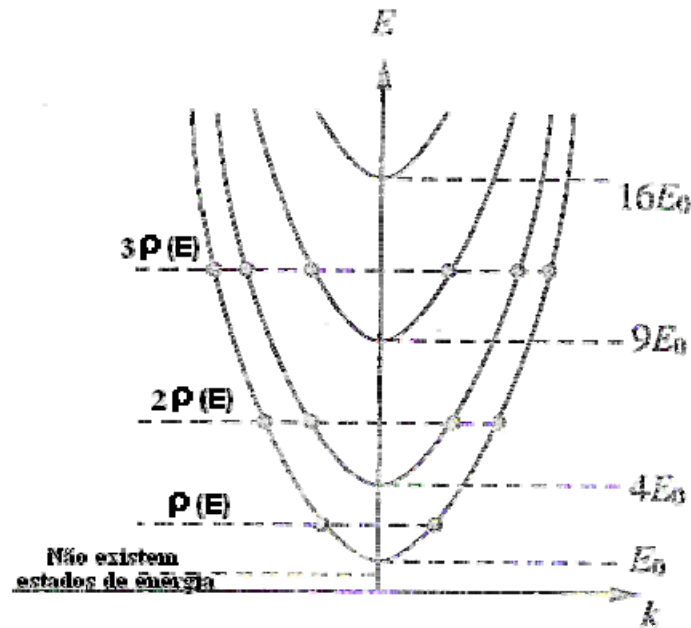


Fig. 3. 4— Energia em função do número de onda para um poço de potencial infinito a duas dimensões [1].
Na figura é visível a variação dos valores de energia E_n , assim como a densidade de estados entre cada intervalo de energias.

Para energias na gama $4E_0 < E < 9E_0$, a densidade de estados é $2\rho_0$. Nas gamas de energias seguintes, a densidade de estados é obtida de forma análoga. Como a camada quântica corresponde a um sistema tridimensional, devemos calcular o número de estados por unidade de energia e por unidade de volume, pelo que temos que considerar a dimensão da camada quântica segundo a direcção de confinamento, isto é, d . A densidade de estados aumenta em passos, tal como se observa na fig. 3.5.

$$\rho(E) = \frac{m}{\pi\hbar^2 d} n \quad (3.20)$$

Nesta figura é feita a comparação entre a densidade de estados para o electrão livre e a obtida para uma camada quântica na qual a altura de potencial nas barreiras é infinita.

Numa heteroestrutura real o confinamento segundo uma qualquer direcção tem de ser parametrizado usando um potencial com altura finita. Em consequência, a função de onda do electrão pode penetrar a barreira

de potencial e os níveis de energia segundo essa direcção passam a ser calculados através da resolução numérica de equações.

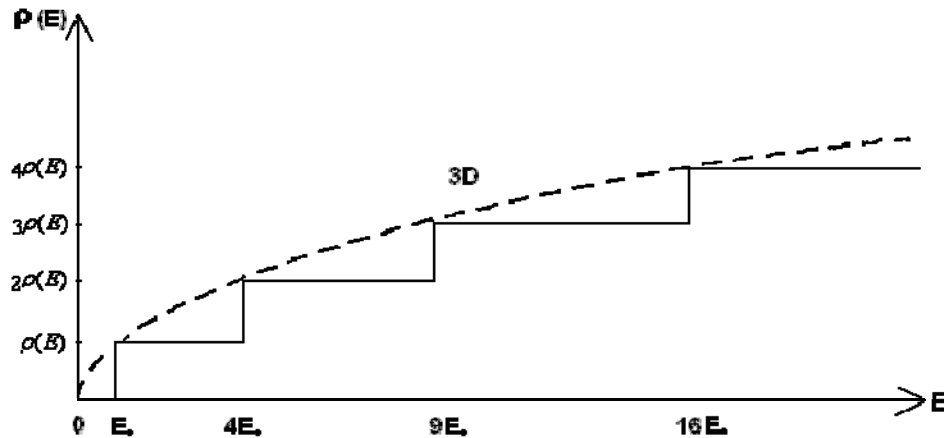


Fig. 3. 5 - Densidade de estados: para o electrão livre, a tracejado, e para uma camada quântica a cheio, figura adaptada de [1].

3.3.2. Fios quânticos

Nos fios quânticos, tem-se um novo confinamento numa direcção perpendicular ao confinamento anteriormente discutido para camadas quânticas. A forma de promover este confinamento a duas dimensões é crescer a heteroestrutura para que ocorra variação dos materiais em causa segundo duas direcções perpendiculares entre si. Os electrões ficam assim confinados a duas dimensões, mas estão livres para se moverem na terceira direcção.

Considerando que L representa a dimensão do fio quântico segundo as direcções nas quais existe confinamento, a energia total pode ser escrita em função da energia de confinamento e da energia segundo a direcção na qual o electrão é livre [1]:

$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2 (n+1)^2}{2m^* L^2} + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2 \quad (3.21)$$

Através da expressão da energia pode ser finalmente deduzida a densidade de estados para os fios quânticos que é dada por:

$$\rho(E) = \sqrt{\frac{m^* KT}{2\pi\hbar^2}} \quad (3.22)$$

3.3.3. Gotas quânticas

Nas gotas quânticas, os electrões estão confinados a três dimensões. O comportamento vai ser semelhante a um átomo em que só é possível ter níveis discretos de energia para os electrões capturados num potencial de zero dimensões. Estes níveis de energia são representados por uma função delta. Na Fig. 3. 6 apresentam-se comparativamente as densidades de estados obtidas para os diferentes confinamentos.

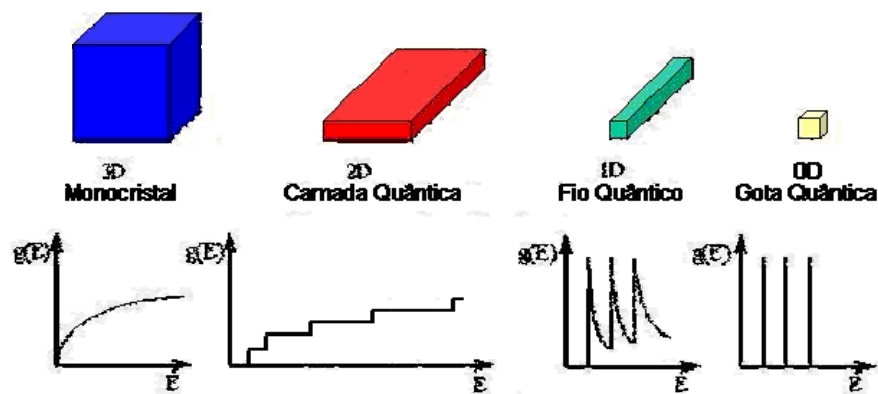


Fig. 3. 6 - Representação das densidades de estados para cristais volúmicos, camadas quânticas, fios quânticos e gotas quânticas (adaptada de [3]).

3.3.4. Influência das dimensões de fios quânticos na energia de transição

Através da expressão (3.21) é de esperar que alterações da largura de confinamento, L , conduzam a mudanças dos níveis de energia disponíveis para o electrão/buraco. Consequentemente, quando ocorre uma transição de um electrão/buraco entre níveis permitidos, a energia envolvida no processo também varia.

A Fig. 3. 7 ilustra, como um aumento/diminuição do tamanho do poço de potencial (alteração do número de monocamadas atómicas) numa direcção de confinamento altera os níveis de energia do estado fundamental do electrão e do buraco. Num poço de potencial mais estreito o estado fundamental dos p.d.c. encontra-se mais próximo da barreira de potencial. A partir da Fig. 3. 7, compreende-se facilmente que no caso de ocorrer uma transição entre os níveis fundamentais do electrão e do buraco, a energia envolvida na transição será maior para menores dimensões do poço de potencial. Assim, as dimensões dos fios quânticos adquirem um papel fundamental na energia de transição. A variação de uma das duas dimensões perpendiculares ao fio quântico provoca uma variação da largura do poço de potencial segundo essa direcção, alterando assim a sua energia de transição. Uma variação de um dado valor constante segundo uma destas duas direcções terá uma influência tanto maior quanto menor for a dimensão do fio segundo a direcção em causa [10].

As dimensões dos fios quânticos adquirem um papel fundamental na energia de transição. A variação de uma das duas dimensões perpendiculares ao fio quântico provoca uma variação da largura do poço de potencial segundo essa direcção, alterando assim a sua energia de transição. Uma variação de um dado valor constante segundo uma destas duas direcções terá uma influência tanto maior quanto menor for a dimensão do fio segundo a direcção em causa [10].

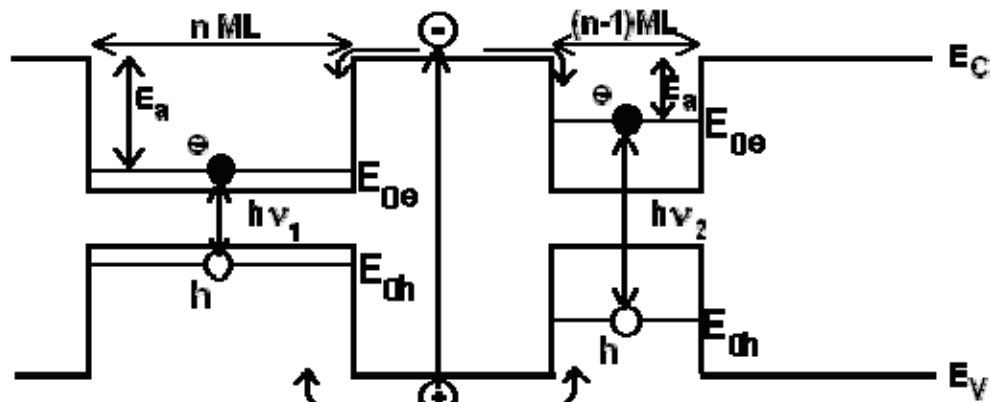


Fig. 3. 7 – Influência da largura dos fios quânticos na energia de transição.

3.4. Fundamentos da Fotoluminescência

3.4.1. Processos de recombinação radiativa

Amostras volúmicas

Os níveis de energia electrónicos num material cristalino, como é o caso dos semicondutores, distribuem-se em bandas de energia permitidas separadas por bandas de energias proibidas. A estrutura de bandas de um dado semiconductor pode ser caracterizada em termos do alinhamento no espaço recíproco dos extremos das bandas de valência e de condução. Assim, diz-se que o material tem estrutura de bandas directa quando o topo da banda de valência ocorre para um valor de K igual àquele para o qual ocorre o mínimo da banda de condução. De forma análoga, quando os dois extremos das bandas ocorrem para valores diferentes de K , a estrutura de bandas é indirecta (Fig. 3. 8).

No estado fundamental de um semiconductor não dopado todos os electrões ocupam estados de energia pertencentes à banda de valência estando os estados da banda de condução desocupados. Se excitarmos um semiconductor com fótons cuja energia $h\nu$ é superior ao valor da banda de energia proibida, ocorrerá a passagem de electrões da banda de valência para a banda de condução, ficando buracos na banda de

valência. Um dos processos que pode ocorrer na desexcitação do material é a recombinação radiativa do electrão situado na banda de condução e o buraco situado na banda de valência, com a consequente emissão de um fóton. Este processo é designado de fotoluminescência. A excitação do material pode ser feita, por exemplo, por aplicação de uma corrente eléctrica, sendo o processo de desexcitação radiativa designado de electroluminescência. Neste trabalho, estudaremos unicamente fotoluminescência.

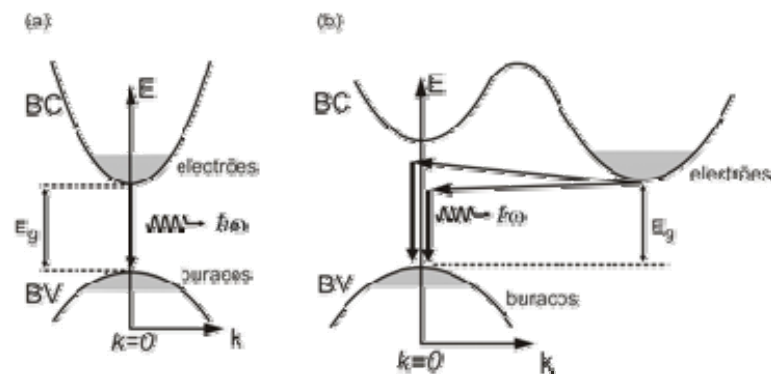


Fig. 3. 8 – a) Transição de p.d.c. em bandas de energia proibida directa b) Transições de p.d.c. com a participação de fonões em bandas de energia proibida indirecta, adaptado de [11].

No caso de a estrutura de bandas ser directa, a recombinação entre um electrão situado no mínimo da banda de condução e um buraco situado no máximo da banda de valência ocorre com a conservação do momento linear. Esta transição é observada em fotoluminescência e é designada por “transição de zero fonões”. Em semicondutores com estrutura de bandas indirecta, a recombinação de um electrão e de um buraco envolve a emissão de um fonão com momento igual à diferença entre os valores de K que caracterizam os extremos das bandas, Fig. 3. 8. Neste caso, as transições mais intensas que ocorrem dentro da banda de energia proibida têm a participação de fonões para que se verifique a conservação do momento linear. Desta forma, a intensidade das transições de zero fonões é muito reduzida. Como a conservação do momento linear é uma consequência da simetria de translação da rede cristalina, se esta simetria for violada aumenta a probabilidade de ocorrerem transições sem a

participação de fonões. Uma das formas de que ocorra esta violação surge quando os p.d.c. são localizados numa dada região do cristal. Nesta situação surge uma sobreposição das funções de onda de ambos os p.d.c. no espaço recíproco. Para que tal suceda, o valor da incerteza da posição da partícula, Δx , tem que ser muito baixo para que a variação do momento linear (ΔP_x), adquira um valor elevado, originando o alargamento das funções de onda dos p.d.c. no espaço recíproco e consequente sobreposição. Aplicando o princípio da incerteza de Heisenberg ($\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \hbar/2$) conclui-se que é possível uma transição de zero fonões.

Uma outra forma de aumentar a intensidade das transições de zero fonões num semiconductor de banda de energias proibidas indirecta é efectuar o confinamento dos p.d.c. Isto pode ser realizado com heteroestruturas nas quais ocorre alteração do potencial periódico por via da estrutura em camadas, pelo que se observam com mais intensidade as transições sem a participação de fonões comparativamente ao observado no material volumico.

Um excitão livre é uma entidade que resulta da interacção entre um electrão e um buraco presentes, respectivamente, nas bandas de condução e de valência. Através da força de Coulomb, estas duas partículas vão interagir, diminuindo ligeiramente as suas energias e formando uma quase-partícula, designada de excitão livre. A energia do excitão é ligeiramente inferior à energia da banda proibida, sendo esta diferença designada de energia de ligação do excitão livre (E_{EL}). Esta energia é transmitida à rede e nela dissipada sob a forma de fonões. A energia do excitão pode ser reescrita em função da energia da banda proibida e da energia de ligação do excitão livre:

$$h\nu = E_g(T) - E_{EL} \quad (3.23)$$

Os centros ópticos são alterações ao potencial periódico da rede que causam o aparecimento de níveis de energia dentro da banda de energias proibidas do semiconductor. Estes centros ópticos são defeitos da estrutura

cristalina que podem ser pontuais, lineares ou planares. Alguns tipos particulares de centros pontuais correspondem a dadores, aceitadores ou isoelectrónicos. Uma vez que as alterações ao potencial periódico da rede perfeita se traduzem por forças que actuam nos portadores de carga, e consequentemente nos excitões, estas forças são capazes de localizar na região do defeito portadores de carga ou excitões. Em termos energéticos a localização de portadores de carga num defeito traduz-se por um abaixamento da energia dos mesmos, ficando com uma energia inferior à do excitão livre. Quando um excitão ligado a um defeito sofre uma recombinação radiativa, é emitido um fotão cuja energia depende obviamente desta ligação, sendo por isso característica do defeito que localizou o excitão livre:

$$h\nu = E_g(T) - E_{EL} - E_L, \quad (3.24)$$

onde E_L representa a energia de localização do excitão.

Para se formarem excitões ligados a centros é necessário que ocorra, em primeiro lugar, a captura de um portador de carga por parte do defeito e, em consequência, da carga adquirida pelo centro, a captura, em segundo lugar, de um portador de carga de sinal contrário ao primeiro. No caso de ocorrer um aumento da temperatura que provoque a decomposição térmica do excitão ligado, a primeira partícula a sair vai ser a mais fracamente ligada ao centro. A segunda poderá libertar-se do centro ou manter-se ligada a ele atraindo um portador de carga de sinal contrário, dando origem a um novo excitão ligado.

A energia de localização do excitão varia linearmente com a energia de ionização, E_i , da impureza respectiva, de acordo com a regra empírica de Haynes,

$$E_L = a + bE_i \quad (3.25)$$

em que a e b representam constantes e dependem do facto de o defeito ser dador ou aceitador.

Na Fig. 3. 9 observa-se as diferentes energias consoante o estado do excitão.

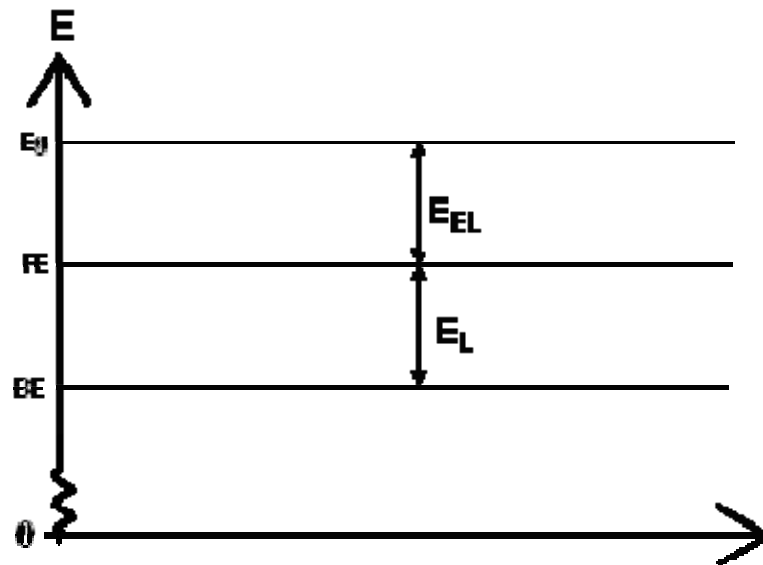


Fig. 3. 9 - Relação entre as energias consoante o estado do excitão: E_g é a banda de energias proibidas; E_L é a energia contida no excitão livre; E_{EL} a energia do excitão após a sua localização; E_{EL} é a perda de energia na formação do excitão livre e E_L é a energia associada a localização do excitão num dado centro.

A energia de localização é baixa para centros pouco profundos enquanto que aumenta consideravelmente para centros profundos (centros com uma energia de ionização maior que $0,1.E_g$). Em consequência, quando um excitão ligado a um defeito profundo sofre uma recombinação radiativa, a energia do fóton é bastante menor do que a que resulta no caso de um excitão ligado a um defeito pouco profundo.

Os modos de decaimento possíveis dos excitões ligados são os seguintes [12]:

1. Recombinação radiativa, com/sem emissão de fonões;
2. Recombinação não radiativa, enquanto ligado ao centro, por emissão de multifonões;
3. Recombinação não radiativa por efeito de Auger, onde a energia de recombinação é transferida para uma terceira partícula. Neste modo, a energia libertada pela recombinação dos p.d.c. é absorvida por outro p.d.c. que passa para um estado com maior energia na banda de condução ou na banda de valência e que acaba por dissipar esta energia por emissão de fonões.
4. Passagem por efeito de túnel do excitão para outro centro óptico;

5. Passagem por efeito túnel do electrão ou do buraco para um aceitador ou para um dador;
6. Emissão térmica do buraco ou do electrão como partículas livres;
7. Emissão térmica do excitão como uma entidade única;
8. Emissão térmica de ambos os p.d.c., como partículas livres.

A temperaturas suficientemente baixas, os pontos 6 a 8 não ocorrem. O ponto 3 só ocorre se houver uma terceira partícula disponível sendo pouco provável para centros isoelectrónicos. Para os pontos 4 e 5 é necessário que a amostra em estudo não seja demasiadamente pura para ocorrer o processo.

Em semicondutores com banda de energia proibida indirecta, os tempos médios de vida da luminescência são bastante superiores aos observados para semicondutores com banda de energia proibida directa.

Consideremos um estado excitado de um dado sistema, a partir do qual se pode observar emissão radiativa. A desexcitação pode ocorrer tanto por processos radiativos como por processos não radiativos [13]. A variação da concentração de defeitos no estado excitado, N , pode ser escrita na forma:

$$\frac{dN}{dt} = I - NW_R - NW_{NR}, \quad (3.26)$$

onde I representa o número de fotões absorvidos por unidade de tempo, isto é, o número de defeitos excitados por unidade de tempo; W_R é a probabilidade de recombinação radiativa e W_{NR} a probabilidade de recombinação não radiativa que engloba todos os processos deste tipo. As taxas de recombinação radiativa, NW_R , e não radiativa, NW_{NR} , são proporcionais à concentração de defeitos excitados. Sob excitação contínua a variação da concentração dos defeitos é nula, pelo que se pode escrever:

$$\frac{dN}{dt} = 0 \Rightarrow I = N(W_R + W_{NR}) \quad (3.27)$$

A eficiência quântica da fotoluminescência pode ser dada pela razão entre a taxa de recombinação radiativa e a taxa de recombinação total:

$$\eta = \frac{\text{taxa recomb. radiativa}}{\text{taxa de recomb. total}} = \frac{N.W_R}{I} = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} = \frac{1}{1 + \frac{W_{NR}}{W_R}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{NR}}}, \quad (3.28)$$

onde as taxas de recombinação radiativa e não radiativa foram escritas em função dos tempos médios de vida respectivos:

$$W_R = \frac{1}{\tau_R} \quad e \quad W_{NR} = \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (3.29)$$

3.4.2. Dependência da fotoluminescência com a temperatura

A aquisição de espectros de fotoluminescência é feita normalmente a baixas temperaturas – temperatura do azoto líquido ou hélio líquido – em que a intensidade da fotoluminescência aumenta com a diminuição da temperatura. Para baixas temperaturas, e após a excitação banda a banda, vai ocorrer competição entre vários tipos de centros radiativos e não radiativos pela captura de excitações livres. Se estes forem capturados por centros não radiativos, a energia vai ser dissipada termicamente para a rede cristalina e os excitações não vão voltar a estar disponíveis na banda excitónica. Por outro lado, se os excitações forem capturados por centros radiativos, vai ocorrer emissão radiativa. A temperaturas mais altas ocorre a mesma competição, mas os excitações/p.d.c. que estão localizados nos centros radiativos podem adquirir energia suficiente para se libertarem, ficando disponíveis para serem capturados novamente por estes ou outros centros. Neste caso não ocorre recombinação radiativa. Assim, a recombinação radiativa ligada aos defeitos e impurezas é mais eficiente a baixa temperatura. Com o aumento da temperatura irá haver o aumento da importância relativa das transições não radiativas e, assim, a luminescência vai diminuir gradualmente [14]. Esta diminuição deve-se a dois motivos [14]:

- alterações do equilíbrio térmico entre os excitações capturados pelo centro óptico e os excitações livres;
- os excitações não podem ser capturados pelos centros, pois são termicamente dissociados antes da captura.

Considerando que um dos processos de desexcitação não radiativa ocorre através da activação térmica parametrizada por uma energia, E_0 , podemos escrever para este processo:

$$W_{NR}^a = W_{NR}^0 e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \quad (3.30)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, W_{NR}^0 é a probabilidade de ocorrência destes processos não radiativos para uma temperatura infinita. Designando por W_{NR}' a probabilidade de ocorrência de todos os outros processos não radiativos, podemos escrever a eficiência quântica na forma:

$$\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}' + W_{NR}^0 e^{-\frac{E_0}{k_B T}}} \quad (3.31)$$

Para $T=0$ K a expressão anterior reduz-se a:

$$\eta_0 = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}'} \quad (3.32)$$

η é a eficiência quântica relativa e é proporcional a $\int F(\nu) d\nu$ que corresponde à área delimitada pelo espectro, F , de luminescência à temperatura T [15]. η_0 é proporcional a $\int F(\nu) d\nu$ para $T=0$ K, valor de temperatura em que não se verifica a existência de processos não radiativos dependentes da temperatura. Então a razão entre estas eficiências pode ser vista por:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \frac{W_R + W_{NR}' + W_{NR}^0 e^{-\frac{E_0}{k_B T}}}{W_R + W_{NR}'} \quad (3.33)$$

simplificando

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + \frac{W_{NR}^0}{W_R + W_{NR}'} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \quad (3.34)$$

Consideremos agora um defeito ao qual se ligam excitações e no qual existe um nível excitado discreto. O diagrama de energias para o defeito está representado na Fig. 3. 10a. A separação de energia entre o estado fundamental e o estado excitado é E_0 . Adicionalmente a este estado excitado discreto, está indicada a banda excitónica na qual os excitações

estão livres de qualquer interacção com defeitos, sendo a separação energética entre o estado fundamental e esta banda dada por E_L .

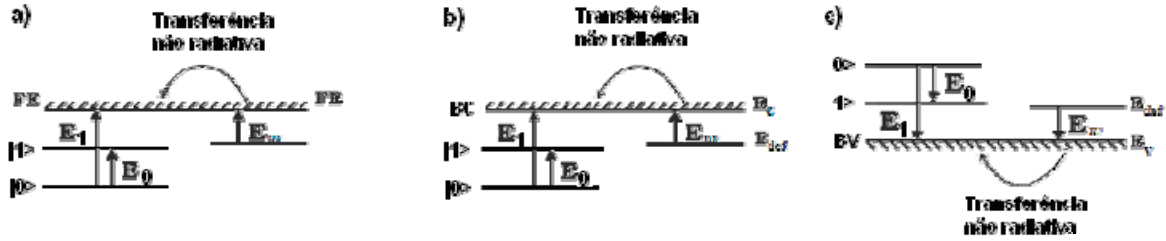


Fig. 3. 10 - a) Emissão térmica do excitão ligado; b) Emissão térmica da partícula com menor energia de ligação – electrão; c) Emissão térmica da partícula com menor energia de ligação – buraco. $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são o estado fundamental e excitado do excitão ligado respectivamente. Figura adaptada de [16].

Representando por n_0 a concentração de defeitos no estado fundamental, por n_1 a concentração de defeitos no estado excitado e por N a concentração total de excitões, podemos escrever a razão entre a concentração de defeitos no estado fundamental e a concentração total de excitões na forma

$$\frac{n_0}{N} = \left[1 + \frac{g_1}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_0}{K_B T}} + \frac{g_b}{g_0} T^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{E_L}{K_B T}} \right]^{-1} \quad (3.35)$$

em que K_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e g_0 e g_1 são os factores de degenerescência dos estados fundamental e excitado, respectivamente. O factor $g_b T^{3/2}$ inclui, para além do factor de degenerescência da banda excitónica, a dependência com a temperatura da densidade de estados desta banda (para os fios e camadas quânticas a densidade de estados efectiva é proporcional à raiz quadrada de T e a uma constante, respectivamente). E_L é a energia necessária para os excitões se soltarem dos defeitos em que estão ligados e passarem para a banda excitónica, isto é, passarem a excitões livres, e E_0 é a energia necessária para os excitões transitarem do estado fundamental do defeito para o estado excitado do mesmo (Fig. 3. 10a). Na equação 3.35, o segundo termo representa o equilíbrio térmico entre as concentrações dos excitões ligados aos defeitos e situados no estado excitado e no estado fundamental:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_0}{K_B T}} \quad (3.36)$$

Da mesma forma, o terceiro termo representa o equilíbrio térmico entre as concentrações dos excitões situados na banda excitónica (n_b) e no estado fundamental do defeito:

$$\frac{n_b}{n_0} = \frac{g_b}{g_0} T^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{E_l}{k_B T}} \quad (3.37)$$

No caso de, com o aumento da temperatura, ocorrer a libertação do portador de carga mais fracamente ligado ao defeito, a representação de níveis de energia está indicada na Fig. 3. 10b, para o caso de electrões, e na Fig. 3. 10c, para o caso de buracos. Em ambos os casos, a dependência na temperatura da intensidade é dada de igual forma pela equação 3.35.

Para alguns centros ópticos, verifica-se um aumento da intensidade com o aumento da temperatura [14]. Este aumento deve-se à libertação de excitões/p.d.c. por parte de centros nos quais a energia de ligação é relativamente pequena (centro pouco profundo) e à sua transferência e captura pelo centro radiativo em causa. Assim, verifica-se um incremento da concentração de excitões (p.d.c.) na banda excitónica (respectiva banda). Assumindo que todos os centros pouco profundos numa dada amostra podem ser parametrizados por uma energia de ligação de excitões ou p.d.c. efectiva, E_{nr} , então a fracção destes centros [14]

$$f = c \left[1 + b \cdot e^{-\frac{E_{nr}}{K_B T}} \right]^{-1} \quad (3.38)$$

não se encontra ionizada e pode competir com os centros luminescentes pela captura dos excitões.

O parâmetro c da expressão (3.38) inclui a taxa (independente da temperatura), dos excitões que podem ser transferidos nos centros de luminescência e nos centros competidores [14] e o parâmetro b contém a taxa entre o respectivo factor de degenerescência e o factor de degenerescência do estado fundamental [28]. Através deste mecanismo, ocorre uma transferência de energia dos centros pouco profundos para os centros luminescentes mais profundos.

Juntando as equações (3.34) e (3.38) e tendo em atenção que a intensidade de fotoluminescência é proporcional à concentração relativa dos excitões:

$$\frac{I(T)}{I(0)} \propto \frac{n_0}{N} \quad (3.39)$$

obtém-se a expressão que relaciona a intensidade da fotoluminescência com a temperatura:

$$\frac{I(T)}{I(0)} = \left(\left(1 + \frac{g_1}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_0}{k_B T}} + \frac{g_b}{g_0} T^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \right) \cdot \left(1 + \frac{c}{1 + b \cdot e^{-\frac{E_v}{k_B T}}} \right) \right)^{-1} \quad (3.40)$$

A expressão acima escrita pode ser dividida em duas partes: a primeira parte está relacionada com a saída de p.d.c. dos centros radiativos devido ao aumento da temperatura e consequente perda de intensidade fotoluminescente devido a uma recaptura destes por centros não radiativos, não havendo emissão de fotões; o segundo termo representa o aumento da intensidade, devido ao escape de p.d.c. de centros não radiativos para as bandas de condução e de valência, e posterior recaptura seguido de emissão radiativa por parte dos centros radiativos.

Recombinação radiativa em estruturas de baixa dimensão

Quando se passa para heteroestruturas de dimensões muito pequenas aparecem poços de potencial nas bandas de condução e de valência, como se pode observar na Fig. 3. 11. Estes poços estão assim representados pois as combinações de materiais, que constituem as heteroestruturas, que estão a ser estudadas neste trabalho, são do tipo I. Com a excitação de amostras com estas estruturas vão surgir p.d.c. livres, electrões e buracos, nas bandas de condução e de valência, respectivamente, que podem cair dentro dos poços de potencial e são localizados dentro destes. Estando os portadores de carga localizados nos poços de potencial das bandas de condução e de valência, estes atraem-se e recombinaem-se entre si emitindo um fotão. Estes poços estão associados às estruturas quânticas que vão ser estudadas, fios e camadas quânticas.

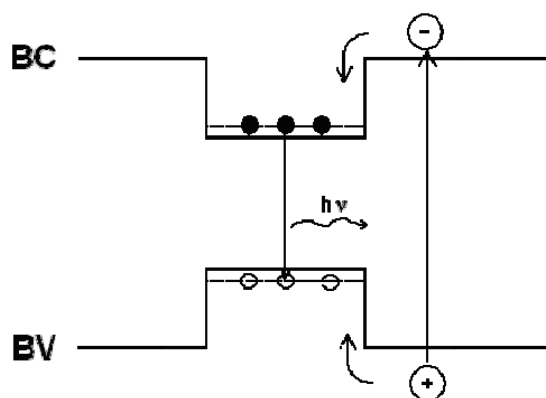


Fig. 3. 11 – Estrutura de um poço de potencial do tipo I.

4. Revisão bibliográfica

As heteroestruturas formadas a partir de materiais baseadas no sistema InP/InAs apresentam fotoluminescência, PL, à temperatura ambiente, emitindo luz no intervalo de comprimentos de onda 1300 – 1550 nm, região do infravermelho próximo. Este comportamento faz com que estas heteroestruturas tenham as características fundamentais para que possam ser implementadas em dispositivos optoelectrónicos usados em sistemas de fibra óptica [17]. Assim, diversos estudos têm sido realizados com o objectivo de estudar as propriedades ópticas resultantes da combinação destes materiais.

A maioria dos estudos têm sido efectuados em amostras crescidas através da técnica de MBE, *Molecular Beam Epitaxy*. Segundo H. J. Parry et al. [17], o autocrescimento dos fios quânticos ocorre quando a temperatura de crescimento se situa no intervalo 400 – 480 °C: a deposição de InAs é realizada a 400°C e o recozimento é feito a 480 °C. A orientação preferida do crescimento dos QWRs é segundo a direcção $[1\bar{1}0]$, em que estes exibem um comportamento de serpentina devido à presença de torções. Este efeito pode ser reduzido com o aumento da temperatura de crescimento. O efeito da torção pode igualmente originar aglomerados de átomos, que se podem mover devido ao recozimento, formando-se ilhas denominadas gotas quânticas. Foi igualmente sugerido por estes autores que o aparecimento mais nítido e ordenado dos QWRs ocorre aquando da deposição de duas ou mais monocamadas de InAs [17].

Estudos feitos por Fuster et al [18] indicam que as propriedades ópticas dos fios quânticos de InAs podem ser moldadas através da variação da temperatura a que a camada de revestimento é depositada. Com estas propriedades, os fios quânticos de InAs tornam-se bons candidatos a serem implementados em dispositivos que emitam em comprimentos de onda na ordem dos 1300 ou 1550 nm, à temperatura ambiente. A temperatura escolhida (515 °C) por aqueles autores permite

que ocorra difusão dos átomos de fósforo e de arsénio através da interface que separa os fios quânticos e a camada de revestimento. Consequentemente, a quantidade de InAs disponível para a formação das nanoestruturas vai variar: quanto maior a temperatura de crescimento da camada de revestimento, menor a quantidade de material disponível para formar os QWRs, o que implica uma menor altura destes. Esta mistura promove uma deslocação da emissão para menores comprimentos de onda, já que os estados fundamentais de energia dos electrões e dos buracos se deslocam para maiores energias.

Alén et al [19] propuseram um modelo teórico que relaciona a variação da altura dos fios quânticos com o aparecimento de mais do que uma banda de emissão destas heteroestruturas e, explicam a forma dos picos de fotoluminescência obtidos com a variação da largura dos QWRs. Através deste modelo, pode-se obter o número de monocamadas dos fios quânticos a partir do valor de energia do pico de emissão obtido experimentalmente.

A auto-formação dos fios quânticos não só está dependente das características de crescimento da camada de revestimento, como também das condições de crescimento da camada de sustentação (*wetting layer*, WL), que induz variações nas características das heteroestruturas. Com o crescimento da superfície de suporte dos fios quânticos dá-se a formação de gotas quânticas mas, só com a contínua deposição de uma maior quantidade de InAs se irão formar os fios quânticos, [18].

Os espectros de PL das QWRs apresentam vários picos de emissão, cuja intensidade relativa varia com a temperatura de medição [20]. Com o aumento desta, ocorre uma transferência dos excitões dos fios quânticos mais pequenos, devido ao escape térmico, para os maiores. A intensidade da emissão com origem nestes últimos, começa a diminuir para temperaturas superiores a 200 K [20]. Os picos de PL têm posições energéticas próximas dos encontrados nas camadas quânticas de InAs/InP, sendo a sua separação energética consistente com flutuações de espessura de uma monocamada, MC. A intensidade da PL dos fios

quânticos é maior quando a polarização da luz incidente é paralela à direcção destes, o que implica a existência de um confinamento quântico lateral extremamente forte [20].

F. Suárez et al [21] estudaram a aplicação dos fios quânticos de InAs/InP em lasers, verificando que a direcção dos QWRs depende fortemente da orientação do substrato. Dependendo da temperatura de crescimento da WL, as estruturas quânticas em estudo podem ser modeladas de modo a emitirem para os comprimentos de onda pretendidos nas aplicações, por exemplo 1,3 ou 1,55 μm . Um dos problemas encontrados na aplicação destes materiais em lasers é o facto de a emissão electroluminescente apresentar uma banda demasiado larga, o que implica uma maior corrente de arranque.

Na referência [22] foram feitas medidas de PL usando amostras contendo QWRs e compararam-se os resultados com valores obtidos por modelos teóricos [18], em que se relacionou os valores de energia dos picos de PL com a altura dos QWRs com sucesso. Para menores valores de energia de emissão de fótons verificou-se que a altura dos QWRs é maior, fazendo com que a energia necessária para que um excitão/p.d.c. possa sair do poço de potencial em que está confinado tenha de ser mais elevada do que para maiores energias de emissão de fótons. Constatou-se que alguns picos de emissão PL que surgem nos espectros, mantêm ou aumentam a sua intensidade até cerca dos 100 K [10]. Este comportamento pode ser explicado pela transferência de excitações/p.d.c. entre os diferentes fios quânticos, através da emissão térmica e recaptura pelos QWRs mais próximos, ou por efeito de túnel, com a participação de fonões. O decréscimo da intensidade PL com a temperatura é explicado pelo escape térmico dos p.d.c., em que estes adquirem energia térmica suficiente para sair dos poços de potencial. A existência de dois mecanismos de escape dos p.d.c. implica a existência de duas energias de activação: a que contém maior valor de energia relaciona-se com o fornecimento de energia térmica aos p.d.c. e consequente escape térmico para a barreira de InP; a de menor valor de energia pode ter origem em

defeitos ou impurezas que se localizam dentro dos QWRs ou na interface da barreira [10].

Fuster et al [10] propuseram a possibilidade de determinar a partir de dados experimentais, medidos através de espectroscopia PL contínua e resolvida no tempo (TRPL), qual ou quais os tipos de p.d.c. escapam dos poços de potencial dos fios quânticos. Os autores concluíram que são os electrões que são libertados dos poços de potencial das estruturas quânticas, aquando da variação na temperatura da luminescência. Esta conclusão resulta de cálculos efectuados por Alén et al [19] e do facto da energia de emissão PL dos picos de energia obtida ser ~ 50 meV inferior à energia necessária para existir uma emissão ambipolar (saída de um excitação como uma partícula) [10]. Para complementar estes resultados foram efectuadas medidas em que foi usada TRPL, em que os resultados obtidos estão de acordo com os primeiros estudos.

5. Descrição das técnicas experimentais

5.1. Estrutura das amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram crescidas por MBE no Instituto de Microelectrónica de Madrid e estão divididas em dois conjuntos. No primeiro, designado por I3752-2, foram crescidas camadas quânticas de InAs em InP, enquanto que no segundo conjunto, designado por I3754-1, foram crescidos fios quânticos de InAs em InP. Em cada um dos casos, foi depositada uma camada “buffer” de InP com 100 nm de espessura no topo de um substrato de InP com a orientação (001). Seguidamente, foi depositada uma camada de InAs a 500 °C com uma espessura de 3.5 monocamadas (no caso da camada quântica) e de 1.7 monocamadas a 515 °C (no caso dos fios quânticos). Por último, ambas as amostras foram finalizadas com a deposição de uma camada de revestimento de InP com uma espessura de 20 nm. Na Fig. 5. 1 estão indicadas as estruturas destas amostras.

Cada uma destas amostras foi dividida em dez fragmentos, nove dos quais foram irradiados com diferentes doses de prótons (energia de 2,4 MeV): 2×10^{12} , 5×10^{12} , 1×10^{13} , 2×10^{13} , 5×10^{13} , 1×10^{14} , 2×10^{14} , 5×10^{14} e $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. O fragmento restante foi utilizado como amostra de referência pelo que não sofreu qualquer tratamento posterior ao crescimento.

a)	b)
Camada de revestimento com 20 nm de InP	Camada de revestimento com 20 nm de InP
Fios quânticos com 1,7 ML de InAs	Camada quântica com 3,5 ML de InAs
Buffer com 100 nm de InP	Buffer com 100 nm de InP
Substrato de InP (001)	Substrato de InP (001)

Fig. 5. 1 - Estrutura do crescimento das amostras: a) Fios quânticos b) Camada quântica. O crescimento é feito a partir do substrato até à camada de revestimento.

Face à impossibilidade de apresentar imagens de microscopia electrónica de transmissão transversal (XTEM) para as amostras estudadas, optou-se por apresentar na Fig. 5. 2 uma imagem para uma

amostra da mesma série à qual pertencem as amostras estudadas no presente trabalho. Nesta imagem pode-se observar que os fios quânticos apresentam dimensões de 1,4 e de 18 nm. É igualmente visível um ordenamento vertical segundo a direcção de crescimento das amostras.

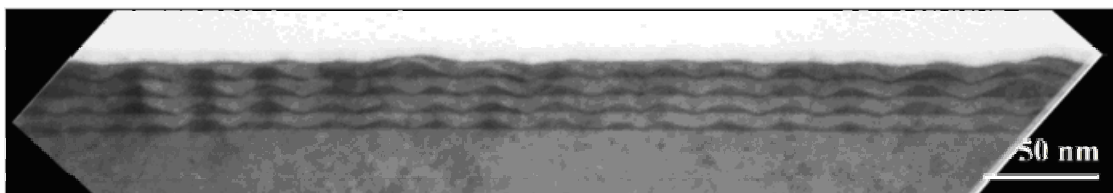


Fig. 5. 2 - Figura obtida por XTEM da secção transversal de fios quânticos de InP/InAs, I-3701-1. Esta imagem é de uma amostra da mesma série das amostras em estudo, mas contém multicamadas de QWRs, enquanto as amostras em estudo só contêm uma camada. Figura gentilmente cedida pela Dra. Luísa González do Instituto de Microelectrónica de Madrid.

5.2. Crescimento das amostras pela técnica de MBE

Ao longo das últimas décadas foram desenvolvidas e aperfeiçoadas várias técnicas de crescimento de materiais nas quais existe um rigoroso controlo do ambiente no qual se insere a amostra de forma a evitar a contaminação com espécies químicas indesejadas e com o mínimo de defeitos estruturais. A técnica de MBE (*molecular beam epitaxy*) é um exemplo destas técnicas, desenvolvida a partir da década de 70, e na qual o crescimento é epitaxial e realizado camada atómica a camada atómica, tal como se mostra esquematicamente na Fig. 5. 3. Apesar de existirem outras técnicas de crescimento epitaxial, vai dar-se especial destaque à técnica de MBE, visto ter sido a técnica usada para crescer as amostras que irão ser estudadas neste trabalho.

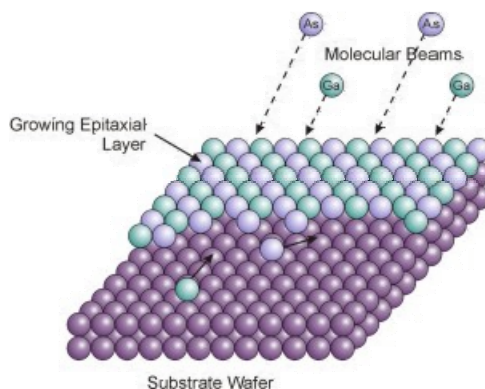


Fig. 5. 3 – Representação esquemática do crescimento de amostras por MBE [23].

Através desta técnica pode-se então produzir amostras de elevada qualidade, tanto do ponto de vista químico como estrutural. A interface entre os diferentes materiais utilizados no crescimento de uma dada heteroestrutura tem uma importância fundamental, uma vez que pode funcionar como fonte de defeitos estruturais que podem condicionar de forma crítica todas as propriedades da amostra. Face ao controlo das espécies químicas depositadas, inerente à técnica de MBE, e considerando temperaturas adequadas, torna-se possível controlar as interfaces na heteroestrutura tornando-as abruptas.

Para efectuar o crescimento de uma amostra através da técnica de MBE, são necessários feixes moleculares, produzidos em células de efusão, que façam o transporte de átomos/moléculas de forma controlada. Os feixes utilizados nas deposições são formados a partir de fontes que são aquecidas de modo a evaporar os átomos/moléculas (Fig. 5. 4). Para se obterem camadas com grau de pureza elevado, deve-se ainda fazer a deposição usando um nível de vácuo ultra elevado (UHV) e fontes com alto grau de pureza. Estas deposições são feitas num substrato que serve de suporte ao crescimento da amostra, tornando-a mais resistente (no nosso presente trabalho, o substrato é de fosforeto de índio - InP). A espessura das camadas depositadas pode variar de alguns angstroms até alguns micróns.

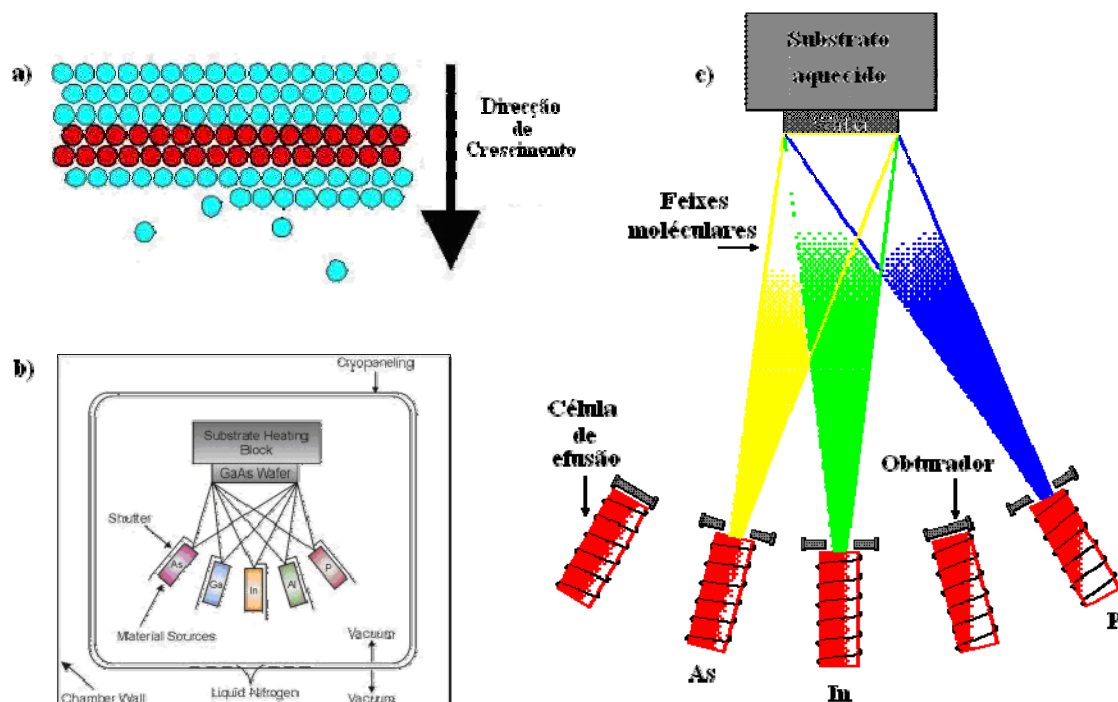


Fig. 5.4 – Exemplo gráfico de: a) Deposição epitaxial dos átomos que constituem a heteroestrutura; b) Câmara de MBE; c) Detalhe do interior de uma câmara de MBE [24][25].

5.3. Irradiação das amostras

A irradiação das amostras foi realizada no Instituto de Física do Estado Sólido da Universidade Friedrich Schiller em Jena, Alemanha. Foram projectados nas amostras protões com energia 2,4 MeV, usando um gerador electrostático. Este acelera partículas, originando feixes de grande intensidade. Com a aplicação de uma diferença de potencial, d.d.p, as partículas com carga, produzidas numa fonte, vão ser dirigidas para um alvo, onde se colocam as amostras, através de um tubo sob vácuo. É necessário existir uma boa estabilização da d.d.p. da fonte para que ocorra um bom controlo do fluxo das partículas emitidas e que vão colidir com as amostras. As doses de protões que foram usadas para irradiar as amostras em estudo foram: 2×10^{12} , 5×10^{12} , 1×10^{13} , 2×10^{13} , 5×10^{13} , 1×10^{14} , 2×10^{14} , 5×10^{14} e $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

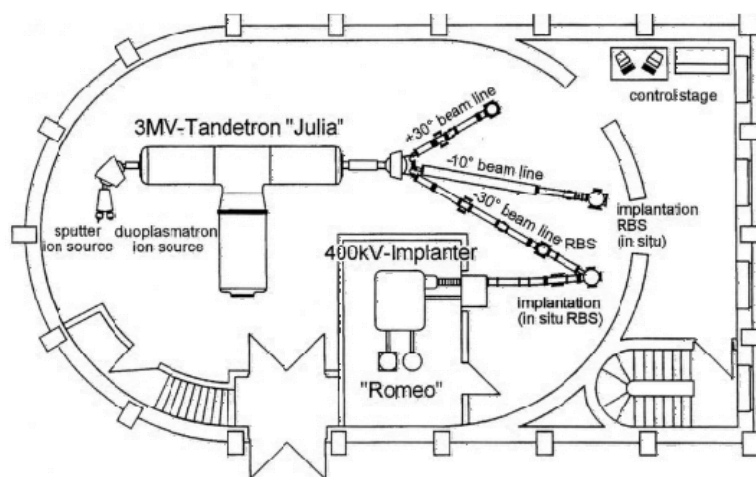


Fig. 5. 5 – Esquema do laboratório onde as amostras foram irradiadas [26].

5.4. Método experimental

O estudo da fotoluminescência foi executado de acordo com a montagem indicada no esquema da Fig. 5. 6, usando um espectrómetro de transformada de Fourier, Bruker, modelo IFS 66v, para aquisição dos dados. As amostras foram inseridas num crióstato de fluxo que permite a variação da temperatura entre 4.2 e 300 K. O arrefecimento da amostra é obtido por via da transferência de hélio líquido a partir de um reservatório usando uma linha de transferência da Oxford Instruments (LLT200) e a variação da temperatura é feita através de um controlador de temperatura da Oxford modelo ITC 4. A temperatura da amostra resulta do balanço entre o arrefecimento descrito anteriormente e o eventual aquecimento obtido a partir de uma resistência existente no crióstato. Como fonte de excitação foi usado um laser de Ar^+ da Spectra-Physics modelo 2085 no regime multiline (sobreposição de todas as linhas características do laser e situadas na gama de comprimentos de onda 457,9-514,5 nm) ou um laser da Spectra-Physics, modelo 2016, com emissão no comprimento de onda de 488 nm. A densidade de excitação foi variada entre 2,6 e 10,1 mW/cm^2 e estes valores foram calculados dividindo a potência de excitação medida pela área do *spot* que incide na amostra. Neste caso a potência de

excitação foi de 0,5 e 2,0 mW respectivamente. À saída de ambos os lasers foi colocado um filtro azul C3C22 para remoção dos comprimentos de onda na gama 400 a 514 nm. A detecção da emissão da amostra foi efectuada usando um detector de Ge da North-Coast modelo EO-817, arrefecido à temperatura do azoto líquido.

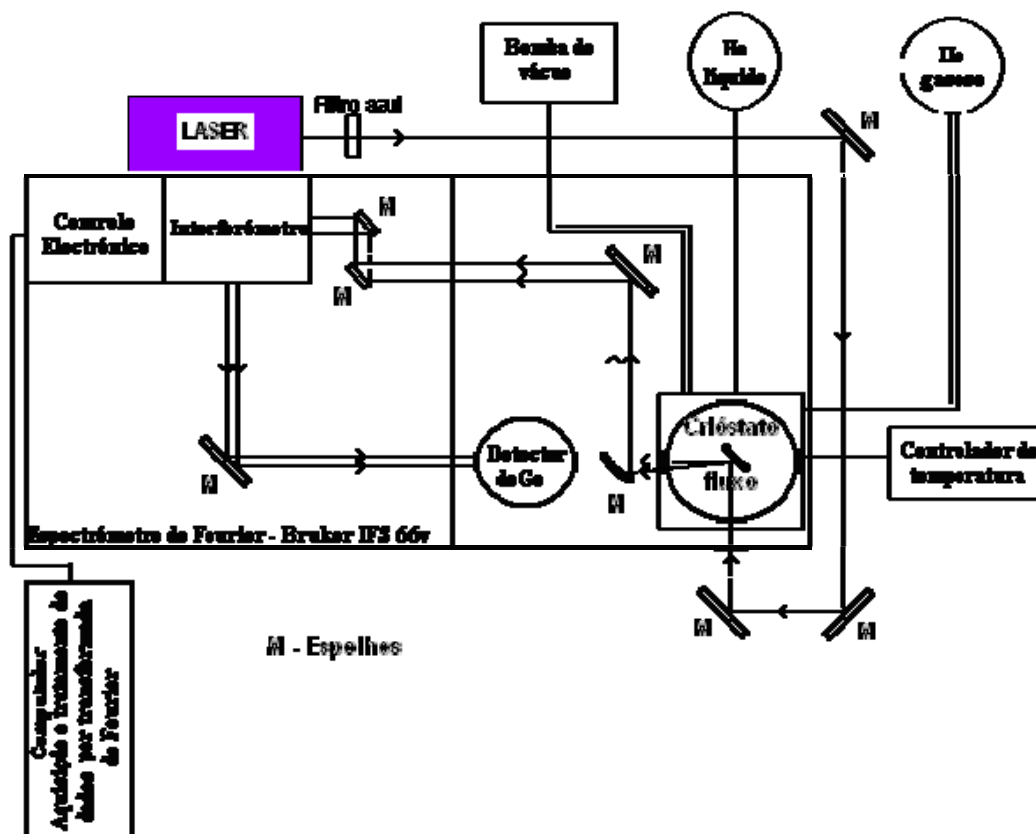


Fig. 5. 6 - Montagem experimental com um criostato de fluxo.

Os dados são adquiridos em formato OPUS, sendo posteriormente convertidos para o formato ASCII através do programa de aquisição de dados. Após a conversão para ASCII, todos os espectros obtidos são sujeitos a um processo de correcção da absorção pelo vapor de água e da resposta do detector. Para a correcção dos espectros foi utilizado um programa escrito em linguagem Matlab.

A excitação da amostra e a captação da sua emissão são realizadas através de duas janelas posicionadas de acordo com a geometria de 90° (Fig. 5. 6). A emissão é direccionada por intermédio de espelhos para o

interferómetro, e posteriormente para o detector de Ge, onde a intensidade é medida.

Para efectuar a comparação de intensidade entre as diferentes amostras foi utilizada uma montagem experimental distinta da anterior constituída fundamentalmente por um crióstato de banho, um monocromador Spex 1000M (equipado com uma rede de difracção de 600 linhas/mm) e um detector de Ge igualmente arrefecido à temperatura do azoto líquido (Fig. 5. 7). Com este crióstato foram unicamente efectuadas medidas à temperatura do azoto líquido ou ambiente. Para evitar ao máximo a alteração do percurso óptico, foi usado um porta-amostras na forma de um octágono com capacidade para oito amostras.

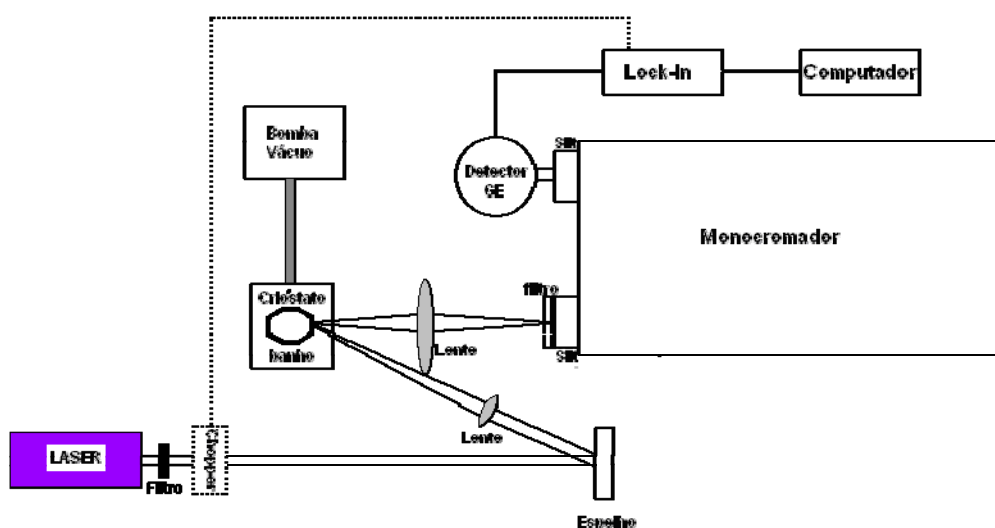


Fig. 5. 7 - Montagem experimental com o crióstato de banho.

As fontes de excitação usadas para estudar o comportamento da fotoluminescência com a variação das doses de irradiação induzidas nas amostras foram: numa primeira fase um laser da Spectra-Physics, modelo 2016, com emissão no comprimento de onda de 488 nm. Posteriormente, foi utilizado um laser de titânio-safira da Spectra-Physics modelo 3900S. A potência de excitação utilizada com o laser de Ar^+ foi de aproximadamente 7 mW (com densidade de excitação de 35 mW/cm^2) e com o de titânio-safira de 66 mW. Não foi calculada a densidade de

excitação para as medidas efectuadas com o laser de titânio-safira, uma vez que não é visível o *spot* na amostra.

A captação da emissão da amostra foi realizada utilizando uma lente para colectar a emissão da amostra para a fenda de entrada do monocromador. Nesta fenda foi colocado um filtro que tem como objectivo a remoção da radiação visível. Por último, o detector encontra-se ligado ao amplificador lock-in, que faz a filtragem do sinal em frequência, utilizando a frequência de referência de um chopper, enviando-o de seguida para o computador para posterior registo.

6. Resultados e tratamento de dados

6.1. Estudo dos defeitos de irradiação

6.1.1. Camadas Quânticas

Estudo da dependência na dose de irradiação da emissão PL

Na Fig. 6. 1 estão representados os espectros de fotoluminescência para a amostra com camadas quânticas, tal como crescida, à temperatura ambiente e do azoto líquido. Foi observada uma banda larga e assimétrica para energias na gama 0,85-1,10 eV à temperatura ambiente e no intervalo entre 0,9 e 1,02 eV à temperatura do azoto líquido. De acordo com a literatura [27], esta emissão corresponde às camadas quânticas. A assimetria dos espectros é mais visível à temperatura ambiente.

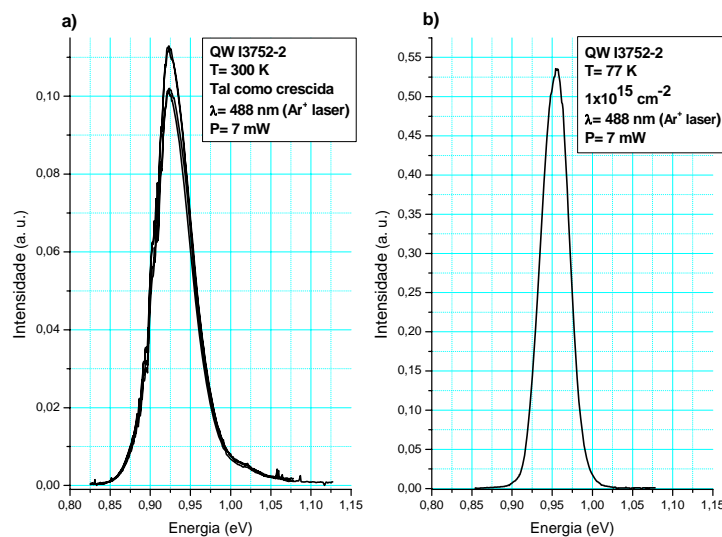


Fig. 6. 1 - Exemplo de vários espectros obtidos da amostra tal como crescida, à temperatura ambiente e do azoto líquido. Através do gráfico a) estimou-se o erro de aquisição dos espectros. Para isso foram adquiridos vários espectros para a mesma amostra em que se rodou o porta-amostras entre cada medida.

Para aumentar a reprodutibilidade dos espectros de PL obtidos para amostras diferentes, utilizou-se um crióstato de banho com um porta-amostras com capacidade de oito amostras, tal como foi descrito na secção do método experimental. Foi então efectuada, através dos espectros da Fig. 6. 1, uma estimativa do erro associado à intensidade de aproximadamente 10%.

A emissão atribuída às camadas quânticas observadas experimentalmente foi ajustada em cada espectro com três gaussianas devido à sua forma assimétrica, com o objectivo de ser obtida a intensidade. Na Fig. 6. 2 é apresentado um exemplo do modelo considerado nestes ajustes.

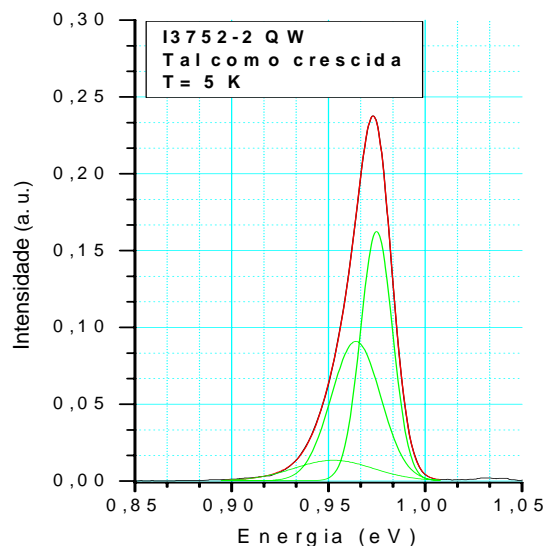


Fig. 6. 2 - Exemplo do modelo de ajuste utilizado para o cálculo da intensidade da emissão com origem nas camadas quânticas.

Para o estudo da resistência à irradiação das amostras contendo camadas quânticas, procedeu-se à irradiação com doses na gama de 2×10^{12} a $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ da amostra tal como crescida. Mediu-se as amostras à temperatura ambiente e do azoto líquido, obtendo-se os espectros representados na Fig. 6. 3.

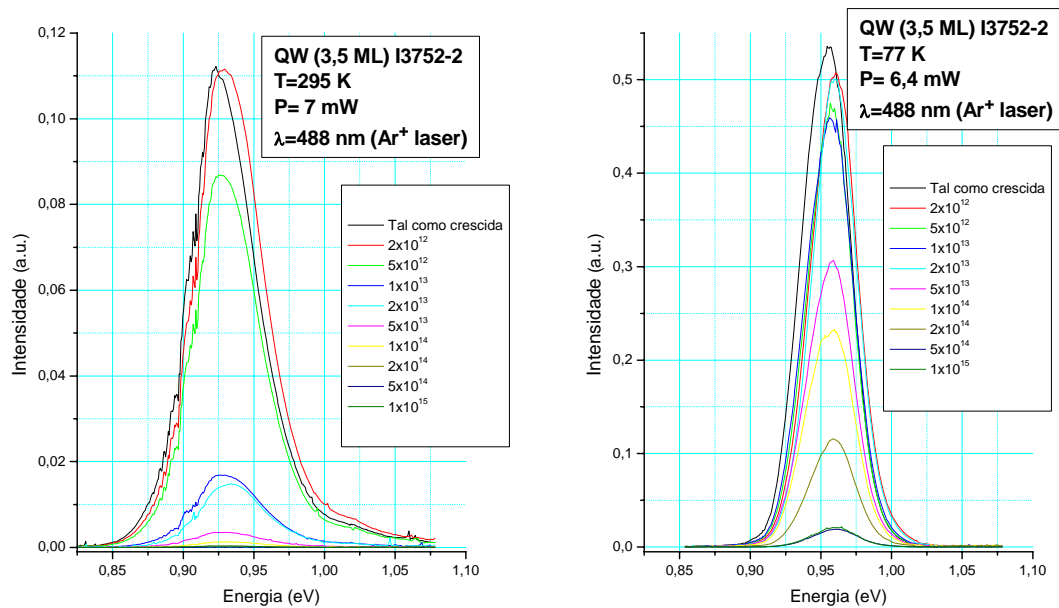


Fig. 6. 3 – Dependência na dose de irradiação da emissão relacionada com camadas quânticas para a temperatura ambiente e do azoto líquido, utilizando um laser de Ar^+ como fonte de excitação.

Com base nas intensidades, construíram-se os gráficos da intensidade da fotoluminescência em função das diferentes doses de irradiação, as quais são apresentadas na Fig. 6. 4. Verifica-se que para 77 K a intensidade da fotoluminescência não varia significativamente até à dose de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ a partir da qual se observa uma diminuição da intensidade. Para a dose estudada mais elevada observa-se claramente a emissão relacionada com as camadas quânticas. Por outro lado, para a temperatura ambiente, a diminuição da intensidade ocorre a partir da dose de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Para a dose estudada mais elevada observa-se unicamente uma emissão residual.

Com o aumento da dose de irradiação, verificou-se a diminuição da intensidade da fotoluminescência com origem nas camadas quânticas. Tal como já foi descrito, este comportamento deve-se ao aumento da densidade de defeitos profundos nas amostras, os quais vão competir com a camada quântica pelos p.d.c./excitões, diminuindo a PL. Os p.d.c./excitões capturados pelos defeitos vão sofrer recombinações não radiativas contribuindo assim para a extinção da PL. A dispersão observada nos gráficos da Fig. 6. 4 está relacionada com o erro que afecta a intensidade da PL e que foi discutido anteriormente.

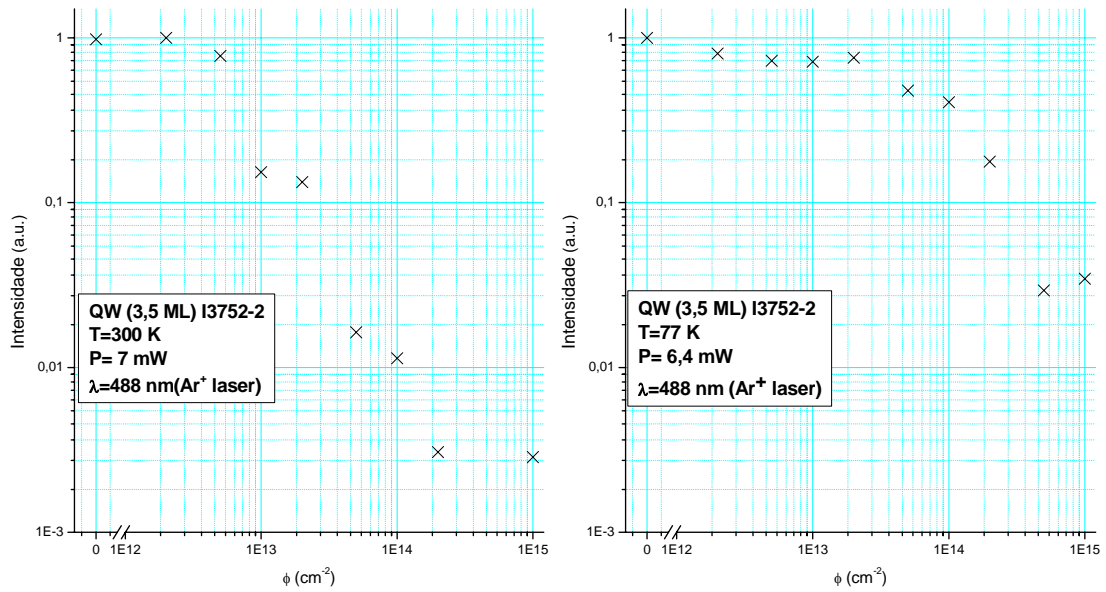


Fig. 6. 4 – Dependência na dose de irradiação da intensidade emissão relacionada com camadas quânticas para a temperatura ambiente e do azoto líquido usando como fonte de excitação um laser de Ar⁺.

Para completar e esclarecer os resultados obtidos com o laser de Ar⁺ foram repetidas as medidas de fotoluminescência, sendo usada uma fonte de excitação ressonante (laser de titânio-safira) com comprimento de onda de 860 nm. Uma vez que a energia deste fóton se situa entre os valores das bandas de energias proibidas do InP e do InAs, esta radiação permite a excitação dos p.d.c./excitões dentro da camada quântica de InAs. Enquanto que com o laser de Ar⁺ os p.d.c. são excitados para a banda de condução de ambos os materiais, estando assim sujeitos à captura pelos centros não radiativos que existem num maior número no InP, com a excitação ressonante a excitação dos p.d.c. ocorre dentro das camadas quânticas reduzindo-se a probabilidade de captura por aqueles centros.

A dependência na dose de irradiação dos espectros de PL e das respectivas intensidades estão apresentados na Fig. 6. 5 e 6. 6. Verifica-se que para as medidas efectuadas a 290 K, a diminuição da intensidade da PL é mais acentuada a partir da dose 2×10^{14} cm⁻², enquanto que nas medidas efectuadas com o laser de Ar⁺ esta diminuição brusca ocorre a partir da dose 1×10^{13} cm⁻². Verifica-se então que os centros não radiativos da matriz de InP desempenham um papel importante na diminuição da PL aquando das primeiras medidas. Para a temperatura de 77 K é notório

que a diminuição da intensidade PL é mais suave do que a 290 K. Também a 77 K as medidas feitas com o laser de titânio-safira demonstram uma menor diminuição da intensidade de PL para as doses de irradiação mais elevadas comparativamente às medidas efectuadas com o laser de Ar^+ . Usando a excitação ressonante verifica-se que todas as amostras emitem sinal a 77 K e a 290 K, mesmo a que foi submetida à dose máxima de irradiação.

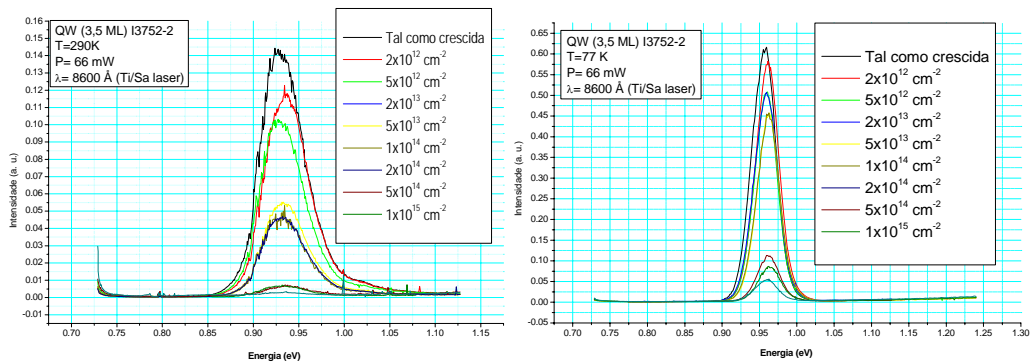


Fig. 6.5 - Variação da intensidade de fotoluminescência das amostras de camadas quânticas, com diferentes doses de irradiação, à temperatura ambiente e do azoto líquido, sendo usado um laser de titânio-safira como fonte de excitação.

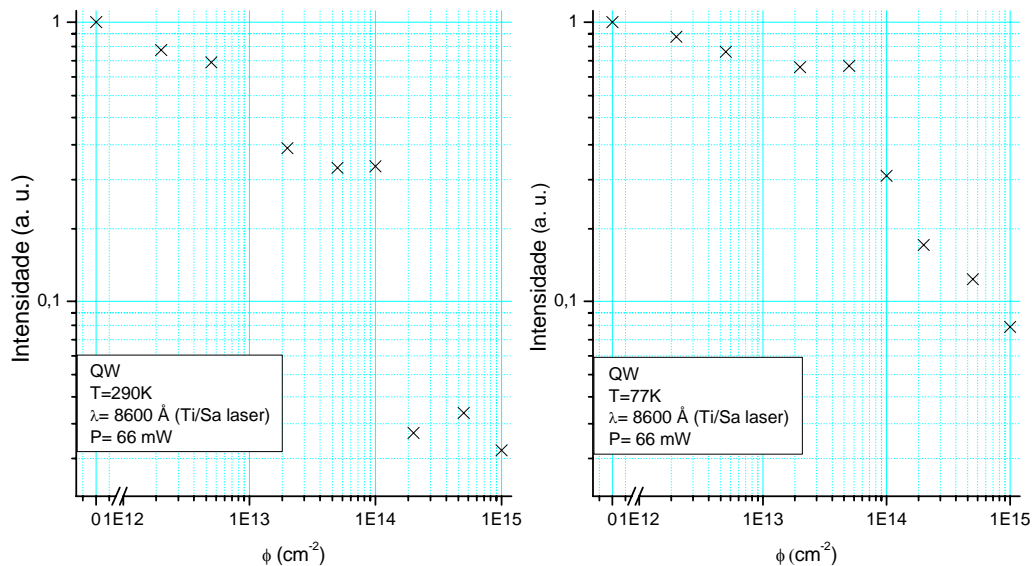


Fig. 6.6 – Dependência na dose de irradiação da intensidade emissão relacionada com camadas quânticas para a temperatura ambiente e do azoto líquido, utilizando um laser de titânio -safira como fonte de excitação.

Estudo da fotoluminescência com a variação da temperatura

Foram efectuadas medidas para estudar a dependência da fotoluminescência com a variação da temperatura, em que foram usadas as amostras tal como crescida e irradiada com a mais elevada dose ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Os resultados são apresentados na Fig. 6. 7. Constata-se que com o aumento da temperatura a intensidade da emissão vai diminuindo e o máximo de energia desloca-se para menores energias. A alteração do ultimo parâmetro tem a mesma natureza física dos QWRs e é discutida em detalhe na secção 6.1.2. A variação da intensidade pode ser explicada pela quantidade de energia térmica fornecida aos p.d.c. confinados dentro dos poços de potencial, a qual, se for suficientemente elevada, permitirá que estes se escapem para as barreiras de potencial. Esta energia é designada por energia de activação, E_a . Sob a excitação pelo laser de Ar^+ , Fig. 6. 8a, ocorre a excitação dos p.d.c. banda a banda tanto no InP como no InAs. Em cada amostra, para além dos poços de potencial, existem igualmente defeitos profundos os quais vão competir pelos p.d.c. livres. Se estes forem capturados por defeitos profundos, não radiativos, não ocorre recombinação radiativa nos QWRs e a energia em excesso vai ser libertada para a rede cristalina através de fonões. No entanto, se os centros radiativos (QWRs, no caso presente) conseguirem capturar estes portadores, então vai ocorrer recombinação radiativa havendo emissão de fótons. Para temperaturas altas ocorre o mesmo processo, contudo os p.d.c. capturados por centros radiativos podem não recombinar, já que existe maior quantidade de energia térmica devido ao aumento da temperatura. Assim, estes p.d.c. podem ganhar energia suficiente para escapar do poço de potencial ficando disponíveis nas bandas respectivas para serem novamente capturados por centros radiativos ou por defeitos profundos, promovendo a diminuição da intensidade da fotoluminescência das amostras, Fig. 6. 8b.

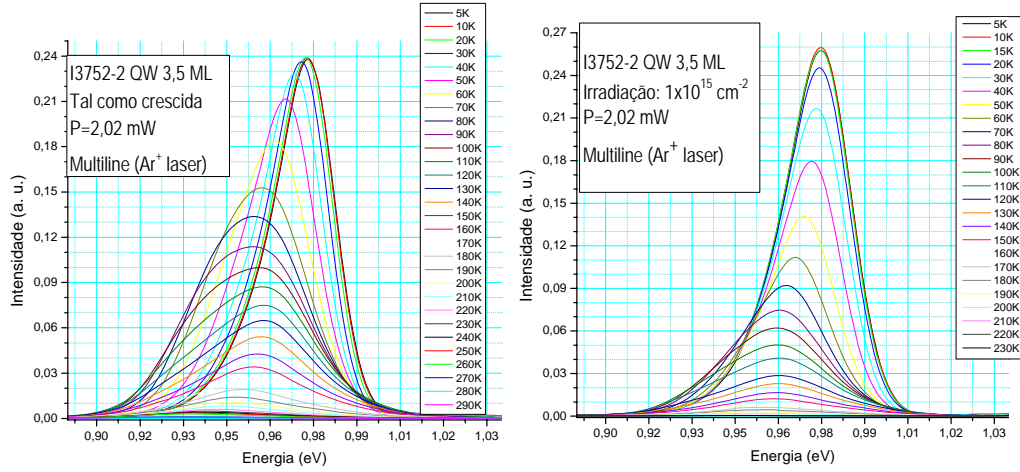


Fig. 6.7 - Dependência na temperatura da fotoluminescência para as amostras contendo uma camada quântica, tal como crescida e irradiada com $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. A potência de excitação do laser de Ar^+ foi de 2,02 mW.

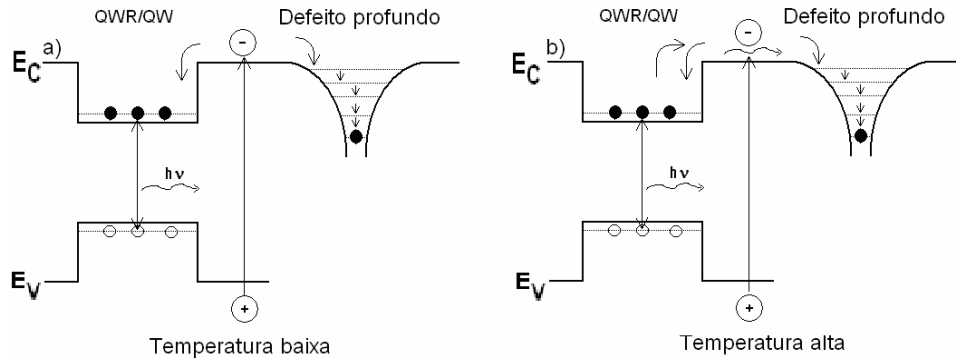


Fig. 6.8 - Competição entre: a) QWR/QW e defeitos a baixa temperatura; b) QWR/QW e defeitos profundos a alta temperatura.

Na Fig. 6.9 estão representadas as dependências no inverso da temperatura das intensidades da banda de emissão das camadas quânticas. Estas variações foram ajustadas com base no modelo teórico [14] descrito pela equação (3.40), considerando a densidade efectiva de estados para camadas quânticas, a qual varia com T . Foi considerado um nível de energia discreto (E_1) e uma banda excitónica (E_{0x}) para efectuar os ajustes.

Verifica-se que a intensidade não varia significativamente até um valor de temperatura de aproximadamente 20 K. Para valores superiores a esta temperatura nota-se uma diminuição significativa da intensidade. Este facto deve-se a um maior fornecimento de energia térmica aos p.d.c./excitões, tal como discutido anteriormente. As

intensidades das bandas foram ajustadas, considerando um mecanismo de desexcitação não radiativo envolvendo uma banda excitónica. Como se pode verificar nas curvas de ajuste, Fig. 6. 9, existe um declive na gama de temperaturas baixas o qual foi ajustado com um mecanismo de desexcitação não radiativo envolvendo um nível excitado discreto. A energia de activação proveniente da banda excitónica tem o mesmo valor, tanto para a amostra sem irradiação como para a amostra que sofreu a dose máxima de irradiação. Por outro lado, a energia de activação devido ao mecanismo de desexcitação não radiativa envolvendo um nível discreto adquire valores diferentes mas próximos para ambas as amostras, variação que pode estar relacionada com o erro experimental.

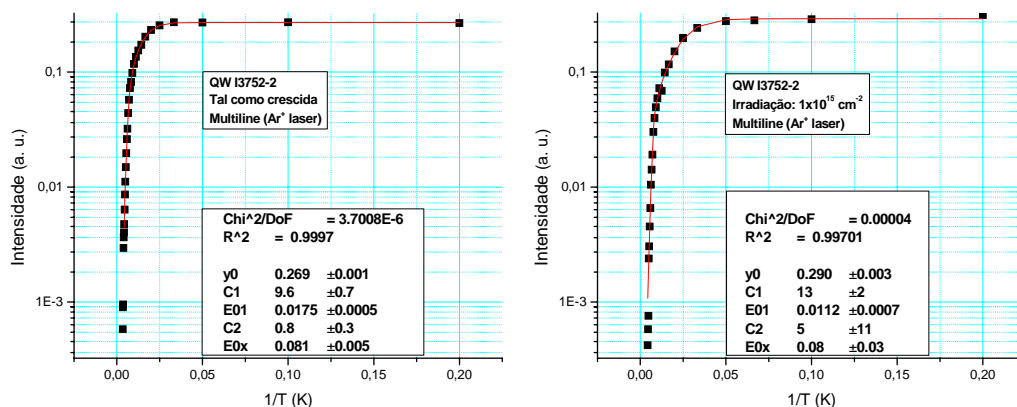


Fig. 6. 9 - Dependência no inverso da temperatura das intensidades da emissão relacionada com as camadas quânticas para a amostra tal como crescida e irradiada com a dose de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Na legenda da figura estão representadas as energias de activação da banda de emissão das QWs e os respectivos erros associados obtidas considerando um modelo constituído por um nível discreto e uma banda excitónica.

6.1.2. Fios quânticos

Influência da variação da altura e largura nos fios quânticos na fotoluminescência

Na Fig. 6. 10 apresenta-se um espectro de fotoluminescência da amostra contendo fios quânticos para a temperatura do hélio líquido sob excitação com um laser de Ar⁺. Observa-se a existência de 3 bandas de

emissão, *a*, *b* e *c*, com valores aproximados de energia de 0,94, 0,98 e 1,03 eV, respectivamente. Observa-se a partir da Fig. 6. 10, que a forma de cada uma destas bandas não é simétrica. Estas bandas surgem sobrepostas a uma banda larga com o máximo de intensidade a ~0,87 eV, com possível origem no substrato e relacionada com defeitos.

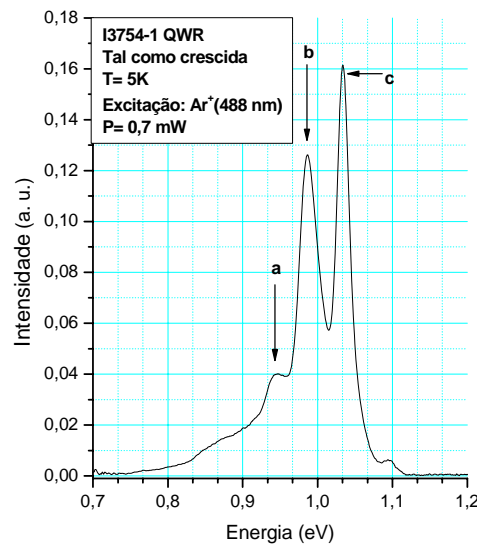


Fig. 6. 10 - – Espectro obtido a 5 K da amostra de fios quânticos sem tratamento de irradiação.

A banda larga foi ajustada com várias componentes, de forma a estabelecer a linha de base subjacente às bandas de emissão *a*, *b* e *c*. Numa primeira fase, tentou-se ajustar as bandas de emissão *a*, *b* e *c* com uma gaussiana para cada uma delas não se conseguindo obter um bom ajuste do espectro experimental. Verificou-se que somente foi obtido um ajuste aceitável quando o espectro foi ajustado com duas curvas gaussianas para cada banda. Na Fig. 6. 11 estão ilustrados os ajustes para duas temperaturas.

No sentido de se interpretar as bandas de emissão *a*, *b* e *c*, torna-se útil considerar resultados obtidos por outros autores [19] para amostras pertencentes à mesma série. Alén et al. [19] mostraram que os valores de altura dos fios quânticos nas amostras por eles estudadas estavam entre

6 e 13 nm. Estes valores podem ser confirmados a partir da imagem de XTEM obtida para uma dessas amostras e apresentada na Fig. 5. 2.

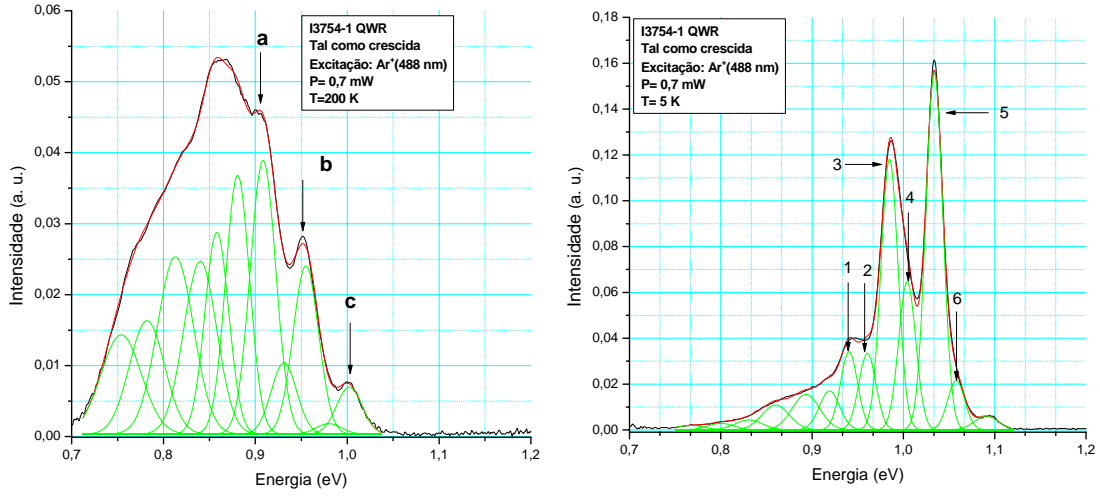


Fig. 6. 11 - Aplicação para as temperaturas de 5 e 200 K do modelo de ajuste utilizado para descrever a emissão com origem nos fios quânticos de InAs em InP. As componentes ajustadas à emissão estão identificadas com os números 1 a 6 sendo que para cada banda (a, b, c) foram usadas duas componentes. As gaussianas que não são usadas para ajustar as bandas a, b, c, servem somente para se obter o ajuste da linha de base.

De acordo com as observações experimentais e o modelo desenvolvido por Alén et al. [19], a variação de uma monocamada na altura traduz-se num deslocamento da emissão com origem nos fios quânticos de aproximadamente 50 meV, se a sua altura se situar na gama de seis a oito monocamadas. Na Fig. 6. 12 mostram-se as energias dos máximos de intensidade das bandas de emissão com origem nos fios quânticos, medidas experimentalmente por aqueles autores [19], assim como o ajuste obtido pelo modelo teórico desenvolvido no mesmo trabalho. Atendendo aos valores médios medidos para a altura e largura (1,4 e 18 nm respectivamente), verifica-se que a variação de uma monocamada resulta numa alteração relativa de 22% para a altura e inferior a 2% para a largura.

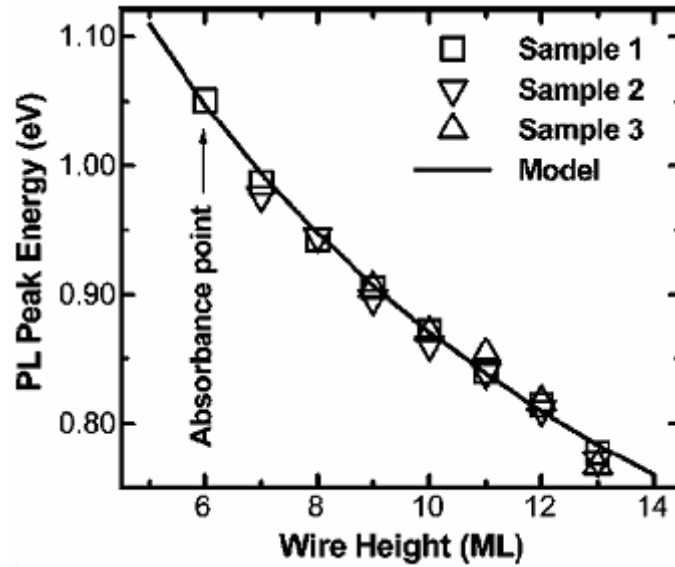


Fig. 6.12 – Pela figura pode-se observar a dependência na altura dos fios quânticos dos valores de energias para as intensidades máximas das bandas de emissão dos fios quânticos, assim como a dependência do valor de separação energética entre bandas [19].

A Fig. 3. 7 pode ajudar a compreender a variação das dimensões da altura e largura nos níveis de energia para electrões e buracos em fios quânticos. Uma variação percentual tão elevada como foi discutida anteriormente para a altura dos fios quânticos provoca uma variação considerável na posição dos níveis de energia dos electrões e buracos dentro do poço de potencial. Por outro lado, se a variação percentual da dimensão do poço de potencial for pequena, como é o caso para a largura dos fios quânticos, as posições dos níveis de energia dos electrões e buracos são pouco influenciadas, provocando apenas uma deformação das bandas de emissão dos fios quânticos. Com o aumento gradual da altura dos fios quânticos, a variação relativa de uma MC vai diminuindo e assim se entende que com o aumento da altura dos fios quânticos a variação da energia de transição observada experimentalmente vá diminuindo. As três bandas de emissão observadas para as amostras de fios quânticos foram atribuídas a variações de uma monocamada na altura dos fios e a forma que estas adquirem são explicadas pela variação da largura.

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho estão de acordo com o modelo de Alén e outros [19]. As bandas de emissão *a*, *b* e *c* podem pois ser atribuídas aos fios quânticos existentes na amostra.

Estudo da fotoluminescência em amostras com diferentes doses de irradiação

Para o estudo da resistência à irradiação das amostras contendo fios quânticos, procedeu-se de uma forma análoga à descrita para as amostras contendo QWs. Na Fig. 6. 13 apresentam-se os espectros obtidos.

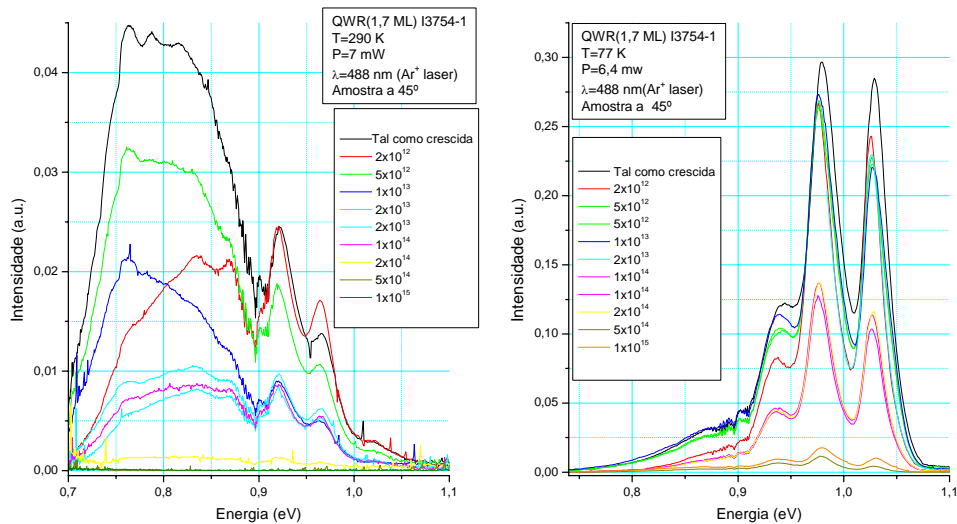


Fig. 6. 13 - Dependência na dose de irradiação da emissão relacionada com os fios quânticos, à temperatura ambiente e do azoto líquido.

Através dos ajustes dos espectros dos QWRs construíram-se os gráficos que mostram a dependência das intensidades das componentes ajustadas às bandas de emissão com origem nos fios quânticos para a temperatura ambiente e do azoto líquido (Fig. 6. 14).

Face à dependência na polarização da intensidade da emissão relacionada com os fios quânticos, discutida na secção 4, e sendo conhecido que estes crescem segundo direcções $[1\bar{1}0]$, optou-se por fixar as amostras no porta-amostras com um ângulo de 45° relativamente à direcção de crescimento, de modo a evitar variações de intensidade devido à orientação dos fios quânticos.

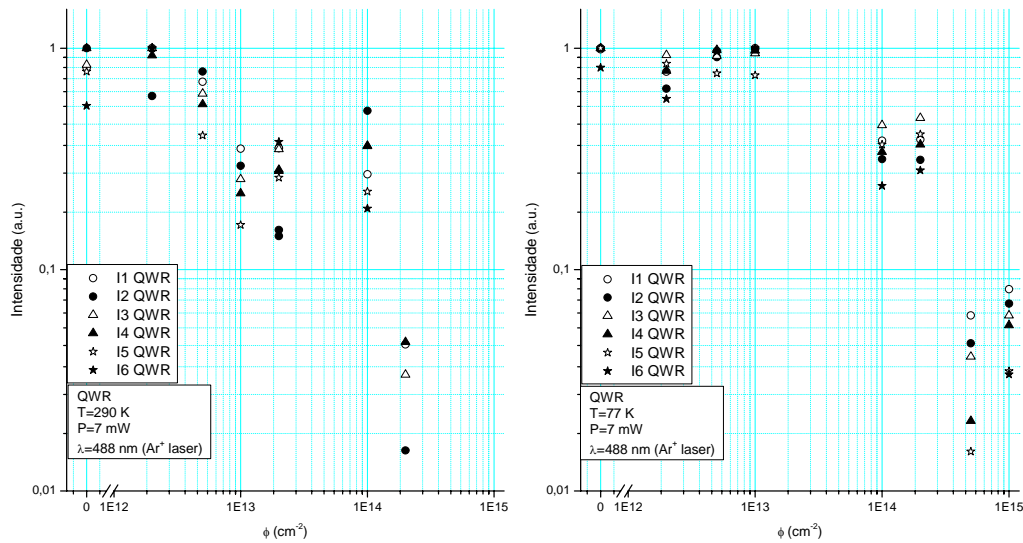


Fig. 6. 14 – Dependência na dose de irradiação da intensidade das componentes ajustadas à emissão relacionada com os fios quânticos à temperatura ambiente e do azoto líquido usando como fonte de excitação a linha 488 nm do laser de Ar^+ .

Os espectros obtidos através das medidas efectuadas com o laser de titânio-safira estão representados na Fig. 6. 15. Após serem feitos os ajustes recorrendo a curvas gaussianas de modo a calcular as intensidades de PL dos fios quânticos, construíram-se os gráficos das intensidades em função das diferentes doses de irradiação a que as amostras foram submetidas, Fig. 6. 16.

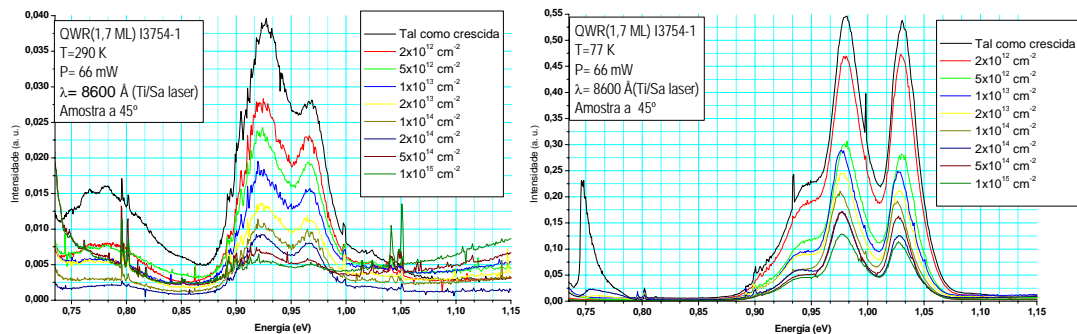


Fig. 6. 15 - Dependência na dose de irradiação da emissão relacionada com os fios quânticos, à temperatura ambiente e do azoto líquido usando como fonte de excitação o comprimento de onda de 860 nm de um laser de titânio-safira.

Comparativamente às medidas previamente efectuadas com uma fonte de excitação não ressonante, laser de Ar^+ , os resultados obtidos foram diferentes. Nas medidas efectuadas com o laser de Ar^+ , para as temperaturas ambiente e do azoto líquido, os QWRs apresentam uma

perda de intensidade acima de 1,5 ordens de grandeza para $T=77$ K, enquanto que à temperatura ambiente a emissão das duas amostras sujeitas às maiores doses desaparece. Nas medidas efectuadas com o laser de titânio-safira obteve-se decréscimos da intensidade PL menores: à temperatura ambiente houve uma perda de aproximadamente uma ordem de grandeza, enquanto que à temperatura do azoto líquido a diminuição foi de aproximadamente 0,5 ordens. Ocorreu emissão de PL para todas as amostras, e nestas medidas a emissão PL decresce de uma forma mais suave e com flutuações mais pequenas, comparada com as medidas anteriores devido ao facto de não haver influência dos defeitos não radiativos formados na matriz de InP aquando da irradiação das amostras e cuja explicação física da influência na intensidade PL das estruturas quânticas foi discutida anteriormente.

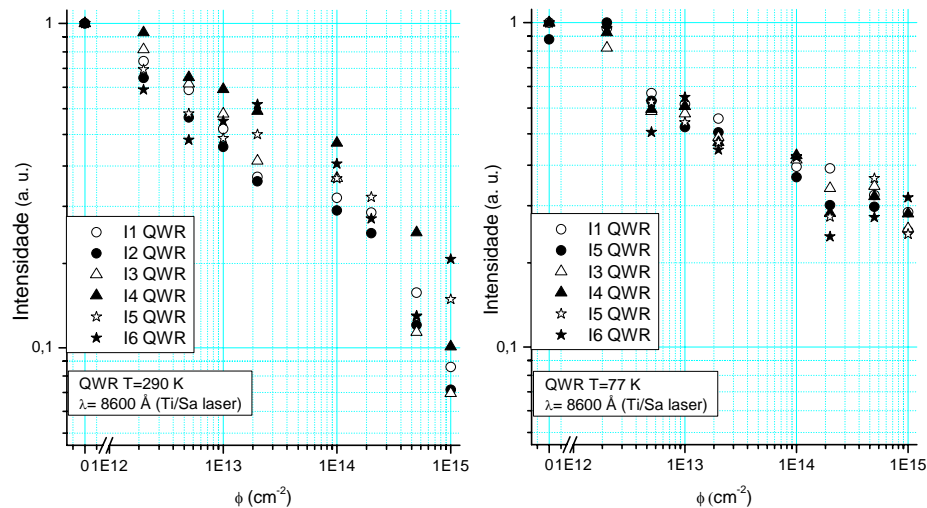


Fig. 6. 16 -Dependência na dose de irradiação da intensidade das componentes ajustadas à emissão relacionada com os fios quânticos à temperatura ambiente e do azoto líquido usando como fonte de excitação o comprimento de onda de 860 nm de um laser de titânio-safira.

Estudo da fotoluminescência com a variação da temperatura

Na Fig. 6. 17 estão representados os espectros obtidos experimentalmente dos fios quânticos na gama de temperatura 5 - 260 K. Estas medidas foram efectuadas com o intuito de estudar o efeito da

variação da temperatura nas características de emissão fotoluminescente dos QWRs: variação da intensidade, energia e forma do espectro adquirido. As medidas foram feitas com a amostra sem irradiação e com a amostra com a dose máxima de irradiação.

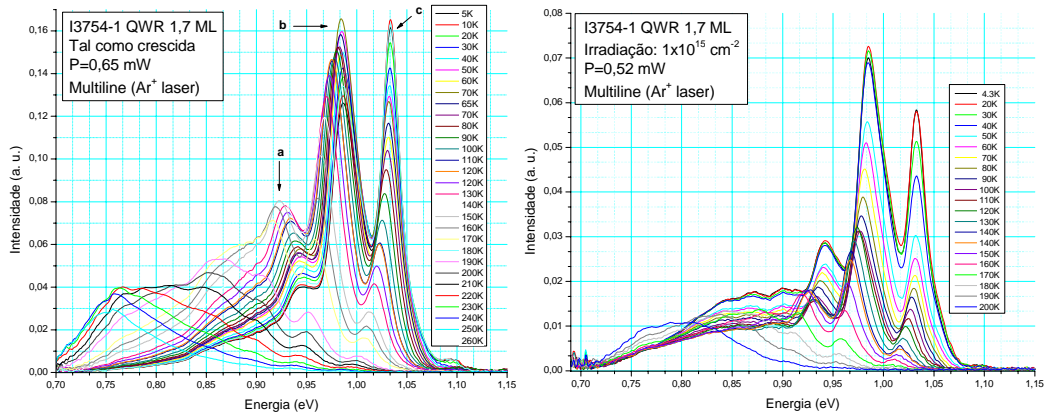


Fig. 6. 17 – Dependência na temperatura da fotoluminescência para as amostras contendo fios quânticos, tal como crescida e irradiada com $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. A potência de excitação do laser de Ar^+ foi de $\sim 0,7 \text{ mW}$.

É perceptível que, com o aumento da temperatura, a intensidade da emissão PL diminui de uma forma gradual e que a posições dos máximos de intensidade de cada banda se deslocam para menores energias. No entanto, existem intervalos de temperaturas em que surgem aumentos de intensidade: para a banda de emissão PL de menor energia (*a*); para a banda intermédia (*b*); ou para ambas simultaneamente. Para as duas amostras estudadas o valor da intensidade de PL da banda de maior energia decresce, cuja explicação já foi feita anteriormente, estando relacionada com o escape térmico dos p.d.c. e com a competição entre as estruturas quânticas e os centros não radiativos na captura dos p.d.c. Na amostra sem irradiação, existe um aumento da intensidade da banda *a* no intervalo 5 - 160 K e um aumento da banda *b* entre 5 - 60 K. Para a amostra irradiada apenas a banda de emissão *a* aumenta no intervalo de temperaturas 120 - 150 K. Estes aumentos de intensidade PL devem-se à re-alimentação de p.d.c. entre os fios quânticos. Com o aumento da temperatura os p.d.c. adquirem energia suficiente para escapar aos poços de potencial onde estão confinados (energia de activação, Fig. 3. 7) e ficam

disponíveis na banda de condução/valência para puderem ser recapturados por centros radiativos ou não radiativos. Em alternativa ao mecanismo anterior pode ocorrer igualmente passagem de p.d.c. por efeito túnel entre os QWRs com a participação de fonões. Este último mecanismo ocorre quando os fios quânticos estão muito próximos uns dos outros, na ordem dos angstroms, e é um efeito puramente quântico.

Na Fig. 6. 18 estão representados os valores da banda proibida de energias e das energias dos picos das componentes consideradas nos ajustes discutidos na Fig. 6. 19. Os deslocamentos das diferentes componentes para menores energias com o aumento da temperatura podem ser explicados pela variação da banda proibida de energia com a temperatura. A dependência na temperatura da largura da banda proibida de energia pode ser explicada pela expansão térmica.

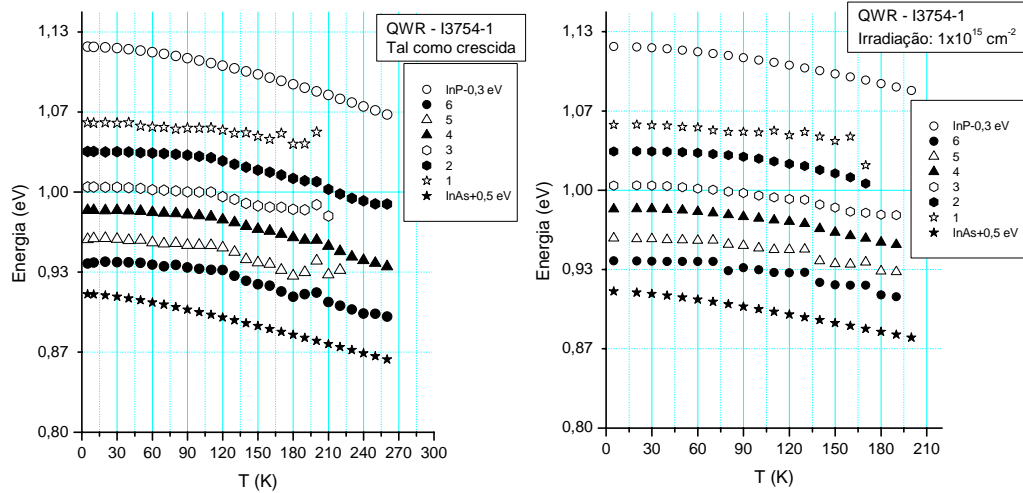


Fig. 6. 18 - Dependência na temperatura da energia de pico das componentes ajustadas à emissão com origem nos fios quânticos para a amostra sem a irradiação e irradiada com a dose estudada mais elevada. A dependência na temperatura para a energia da banda proibida para o InAs e o InP são igualmente representadas.

As variações de intensidade foram ajustadas com base no modelo teórico [14], descrito pela expressão (3.40), sendo usada a densidade de estados a 1D, em que se considerou um nível de energia discreto (E_{01}) e uma banda excitónica (E_{0x}). Para algumas variações de intensidade em

função da temperatura existe um aumento da intensidade de fotoluminescência numa gama de temperaturas e, para descrever essa curva, foi usado um factor que descreve a re-alimentação dos centros luminescentes por parte de centros pouco profundos com a energia de activação, E_{nr} .

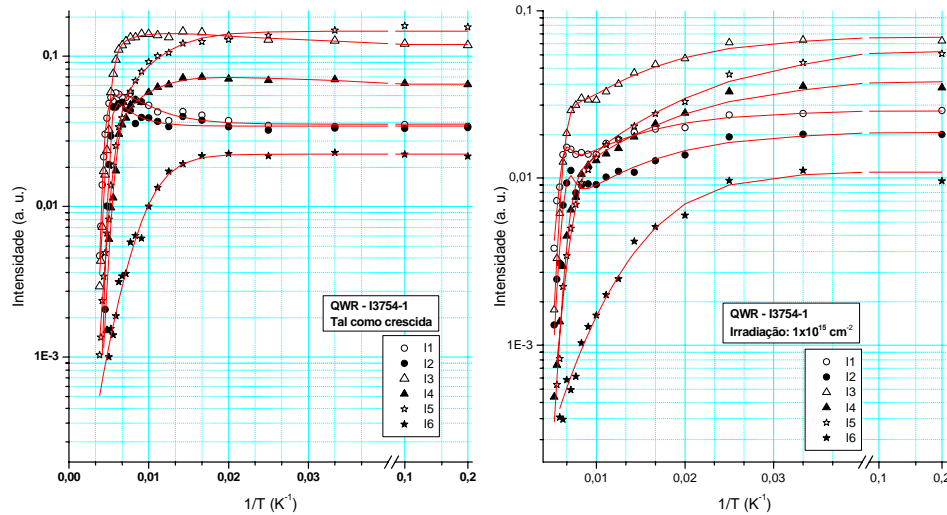


Fig. 6. 19 – Dependência no inverso da temperatura da intensidade das componentes ajustadas às bandas de emissão a, b e c dos fios quânticos, sem irradiação e com a dose máxima de irradiação estudada. Foi usado o comprimento de onda de 488 nm de um laser de Ar^+ como fonte de excitação.

Usando os ajustes efectuados, Fig. 6. 19, foram calculadas as energias de activação que podem ser vistas na Tab. 6. 1. Com base nos valores obtidos é possível validar o modelo descrito na Fig. 3. 7 em que, com o aumento da energia do fóton da transição óptica, ocorre a diminuição da energia de activação (Fig. 6. 20) facto este relacionado com a variação da largura dos poços de potencial dos fios quânticos.

Tab. 6. 1 – Valores das energias de activação decorrentes dos ajustes à emissão com origem nos fios quânticos.

Fios quânticos tal como crescidos				Fios quânticos irradiados com $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$			
	E_{01} (meV)	E_{ox} (meV)	E_{nr} (meV)		E_{01} (meV)	E_{ox} (meV)	E_{nr} (meV)
I1	79±154	310±101	18±21	I1	12±2	226±154	152±128
I2	0,1±16	310±85	38±38	I2	11±2	199±155	211±228
I3	15±43	167±19	13±14	I3	9±9	200±51	10±20
I4	26±14	174±35	18±23	I4	14±1	149±53	
I5	9±1	52±5		I5	12±1	106±28	
I6	1±8	25±3		I6	19±4	53±108	

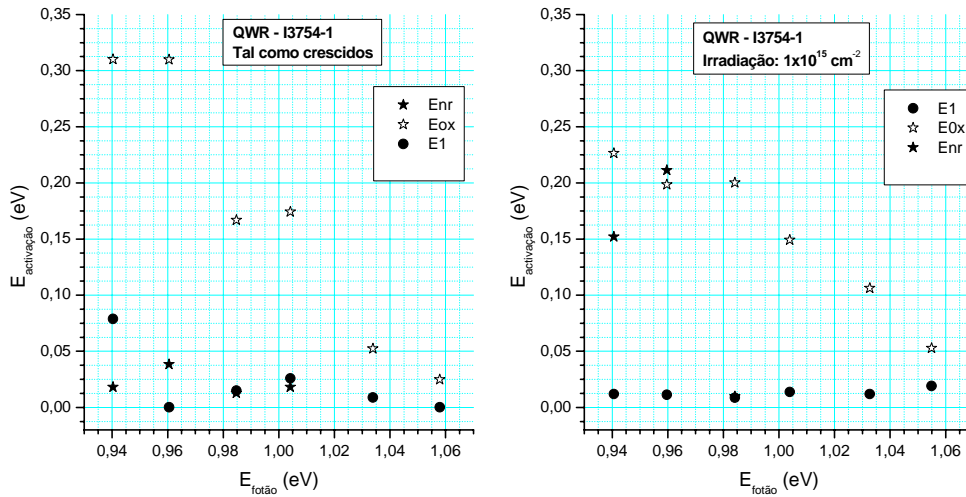


Fig. 6. 20 – Dependência na energia de fóton das energias de activação resultantes dos ajustes à emissão com origem nos fios quânticos.

Comparando os valores de energias obtidos através das medidas efectuadas experimentalmente e o modelo teórico de Alén e outros [19] (Fig. 6. 21), é possível determinar qual ou quais são os p.d.c. que escapam dos fios quânticos. De acordo com este modelo teórico, para uma qualquer energia de fóton a energia de escape do electrão é sempre menor que a do buraco e, por sua vez, esta é menor do que a energia de escape do excitação como um todo. As energias de activação obtidas nas amostras de fios quânticos, tanto para a amostra tal como crescida como para a amostra que sofreu a dose máxima de irradiação estão representadas na Fig. 6. 21. De acordo com o modelo anterior, para a amostra sem irradiação é visível que para menores energias de fóton existe um escape térmico de buracos,

mas para valores superiores existe um abaixamento de energia de activação o que nos indica a saída de electrões. Para a amostra com a dose máxima de irradiação estudada pode-se visualizar o mesmo efeito, mas os valores estão situados numa zona intermédia entre as energias de escape de buracos e de electrões mas com valores mais próximos das energias de activação dos electrões. Pela Fig. 6. 21 pode afirmar-se que nunca existe escape térmico ambipolar das heteroestruturas, na medida em que as energias de activação obtidas não são suficientemente elevadas.

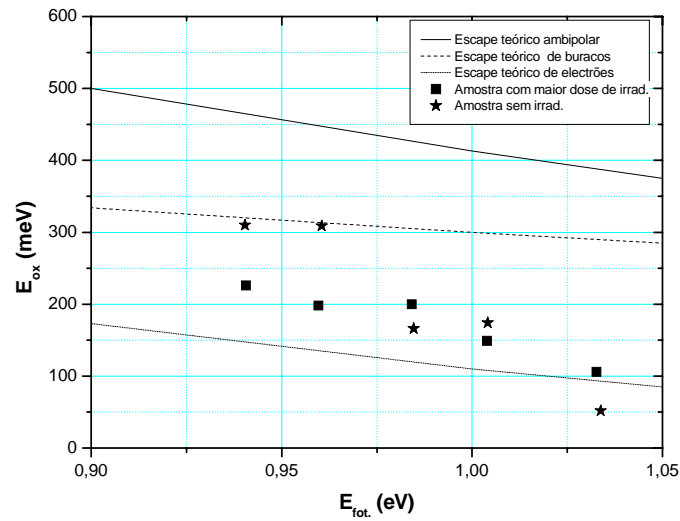


Fig. 6. 21 – Modelo teórico proposto por Alén et al [19]. As curvas representam a dependência na energia de fóton para as energias de activação para a libertação de electrões, buracos e excitações. As energias de activação obtidas neste trabalho para a amostra sem irradiação e irradiada com a dose estudada mais elevada estão representadas pelos símbolos.

Os gráficos da Fig. 6. 22 mostram a relação entre a energia de activação, E_{ox} , e a energia de localização, E_{loc} . No caso de não existir energia de activação ($E_{ox}=0$), os valores da energia de localização são de aproximadamente 0,36 e 0,32 eV, para a amostra sem irradiação e com a dose máxima, respectivamente. Conclui-se assim que o nível de energia de um dado p.d.c. no estado fundamental dentro do poço de potencial ocorre para um valor de energia igual ao do extremo da banda de energia respectiva no InP. A energia de localização (intersecção com o eixo da

E_{loc}) que se extrai da curva da Fig. 6. 22 corresponde assim à energia de localização do segundo p.d.c. no poço de potencial.

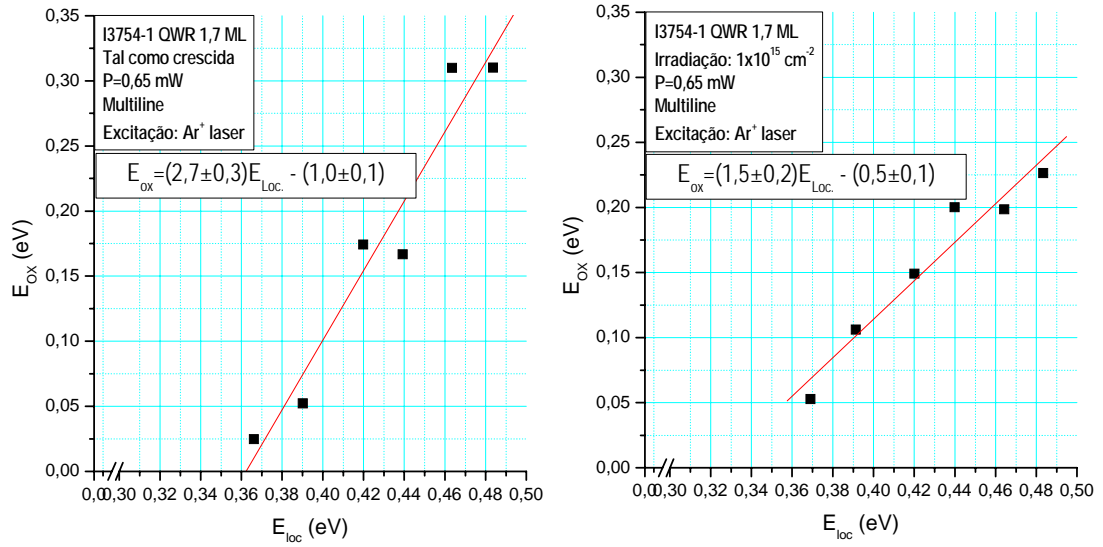


Fig. 6. 22 – Relação da energia de activação com a energia de localização para a amostra tal como crescida e para a com máxima dose de irradiação. Para E_{ox} igual a zero a E_{loc} é diferente de zero, o que implica a localização de um só tipo de p.d.c.

7. Conclusões

Neste trabalho efectuou-se o estudo por fotoluminescência de dois tipos de amostras contendo heteroestruturas baseadas no sistema InP/InAs, um com camadas quânticas e outro com fios quânticos, em função da irradiação com protões de energia 2,4 MeV (doses contidas na gama 2×10^{12} até $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). De forma a estudar a influência da matriz de InP nas propriedades ópticas das heteroestruturas, foram utilizadas duas fontes de excitação distintas: banda-a-banda (laser de Ar^+) e ressonante (laser de titânio-safira).

Para a amostra contendo camadas quânticas observou-se uma única banda, com forma assimétrica, enquanto que para a amostra contendo fios quânticos foram observadas três bandas estreitas, sobrepostas a uma banda larga, com possível origem no substrato e relacionada com defeitos.

Para as amostras irradiadas verificou-se que com o aumento da dose, a emissão com origem na camada quântica diminuía claramente. Esta diminuição foi mais visível à temperatura ambiente. Um comportamento análogo foi observado para os fios quânticos após a irradiação. No entanto, para a temperatura ambiente verificou-se que o decréscimo na intensidade da fotoluminescência é mais rápido nas camadas quânticas do que o observado para a emissão com origem nos fios quânticos. Este facto denota uma maior resistência à irradiação dos fios quânticos quando comparados com as camadas quânticas. A resistência à irradiação é maior a 77 K do que a 300 K porque a baixas temperaturas não ocorre emissão térmica dos portadores de carga a partir de fios e camadas quânticas o que leva a que a sua recaptura pelos defeitos de irradiação seja menos provável do que a altas temperaturas.

A comparação da excitação ressonante com a excitação banda a banda mostrou que, para ambas as heteroestruturas quânticas, os defeitos na matriz de InP desempenham um papel determinante na extinção da luminescência.

As três bandas de emissão observadas para as amostras de fios quânticos foram atribuídas a variações de uma monocamada na altura dos fios e a forma que estas adquirem são explicadas pela variação da largura. Estas bandas foram ajustadas por um conjunto de seis componentes, as quais apresentam um deslocamento na energia em função da temperatura, que acompanha a variação das bandas de energias proibidas do InP e do InAs. Para níveis baixos de excitação a variação da intensidade com a temperatura para as seis componentes é compatível com o modelo teórico no qual as componentes situadas para menores energias apresentam energias de activação com valores maiores do que as componentes situadas para maiores energias.

Com o aumento da temperatura as duas amostras de camadas quânticas, tal como crescidas e com a máxima dose de irradiação, diminuem a sua emissão, em que esta extinção é mais rápida para a amostra irradiada. O mesmo sucede para as amostras contendo fios quânticos mas, com alguns intervalos no aumento da temperatura em que a intensidade da luminescência aumenta para duas componentes ajustadas à emissão, devido à re-alimentação de p.d.c. entre os fios quânticos.

Pelo modelo de Alén e outros, [19], conclui-se que existe escape térmico pela barreira de potencial do InP de buracos ou de electrões, mas não simultaneamente.

Com a diminuição da altura dos QWRs pode-se atingir uma situação limite em que é possível a existência de apenas um tipo de p.d.c. confinado nos poços de potencial, em que a energia de localização está compreendida entre 0,32 e 0,36 eV.

8. Bibliografia

- [1] K. Barnham, D. Vedensky, *Low dimensional semiconductors structures – Fundamentals and device applications*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (2001);
- [2] L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Dev*, **14**, 61 (1970);
- [3] <http://www.imperial.ac.uk/research/exss/research>;
- [4] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>;
- [5] Z. M. Fang et al, *J. Appl. Phys.* **67**, 7034 (1990);
- [6] P. Harrison, *Quantum wells, wires and dots – Theoretical and computational physics*, The University of Leeds, U.K. (1999);
- [7] <http://www3.imperial.ac.uk/opticalandsemidev/microelectronics/>;
- [8] <http://www.nims.go.jp/eng/news/nimsnow/Vol2/No5/>;
- [9] <http://www.physics.usu.edu/yang/>;
- [10] D. Fuster, J. M. Pastor et al, *Physical Review B* **71** 205329, (2005);
- [11] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, 1971;
- [12] M. D. Sturge, E. Cohen et al, *Phys. Rev. B* **15**, 3169, (1977);
- [13] J. Leitão, *Estudo óptico de silício dopado com érbio e platina*, Universidade de Aveiro (2000);
- [14] G. Davies, *Phys. Rep.* **176**, 83 (1989) e referências citadas;
- [15] J. P. Leitão, *Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica*, Universidade de Aveiro, Portugal 1992;

- [16] A. Ankiewicz; *Defeitos de radiação em Si com incorporação de átomos de Ge*; Universidade de Aveiro (2005);
- [17] H. J. Parry, M. J. Ashwin et al, *J. Appl. Phys.*, **100**, 114305 (2006);
- [18] D. Fuster, J. M. Pastor et al, *Eur. Phys. J. B* **40**, 433 (2004);
- [19] B. Alén, J. M. Pastor et al, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 4025 (2001);
- [20] L. González, J. M. García, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 9 (2000);
- [21] F. Suárez, D. Fuster et al, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 091123, (2006);
- [22] B. Alén, D. Fuster et al, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 233126 (2006);
- [23] http://www.veeco.com/learning/learning_molecularbeam.asp;
- [24] <http://www.nber.org/tanwinc/DissertationDefense>;
- [25] <http://universe-review.ca/I13-26-MBE.jpg>;
- [26] <http://www.physik.uni-jena.de>;
- [27] P. Paki, R. Leonelli, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1445 (1999);
- [28] A. O. Ankiewicz, N. A. Sobolev et al, *Nucl. Instr. and Methods in Physics Research B*, **248**, 127 (2006).